

# *Ab-initio*-Rechnungen und temperaturabhängige Neutronenstreuung an Fluoridkristallen



## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Karin Schmalzl**  
aus Regensburg  
2004

Promotionsgesuch eingereicht am 9. 9. 2004

Termin des Promotionskolloquiums: 16. 12. 2004

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender : Prof. Dr. C. Back

1. Gutachter : Prof. Dr. D. Strauch

2. Gutachter : Prof. Dr. D. Göritz

weiterer Prüfer: Prof. Dr. M. Brack

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. D. Strauch (Universität Regensburg)  
und Dr. H. Schober (Grenoble) angeleitet.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	9
Einleitung	11
<b>1 Grundlagen verwendeter theoretischer Methoden</b>	<b>15</b>
1.1 Adiabatische und harmonische Näherung . . . . .	16
1.2 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	17
1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem . . . . .	17
1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	18
1.2.3 LDA und GGA: Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional . . . . .	20
1.3 Entwicklungsbasis . . . . .	21
1.3.1 Pseudopotentiale mit einer Basis ebener Wellen . . . . .	22
1.3.2 Die <i>Full-potential</i> -LAPW-Methode . . . . .	25
1.3.3 PAW-Pseudopotentiale . . . . .	26
1.4 Spezielle Punkte . . . . .	28
<b>2 Gitterdynamik</b>	<b>31</b>
2.1 Gitterdynamik in harmonischer Näherung . . . . .	31
2.2 Phonon-Phonon-Wechselwirkung . . . . .	36
2.3 Die <i>Frozen-phonon</i> -Methode . . . . .	40
2.4 Dichtefunktional-Störungstheorie . . . . .	41
2.5 Polare Materialien . . . . .	43
2.6 Implementierungen . . . . .	43
<b>3 Neutronenstreuung</b>	<b>45</b>
3.1 Erzeugung von Neutronen . . . . .	45

3.2	Prinzipien der Neutronenstreuung . . . . .	46
3.2.1	Der Streuquerschnitt . . . . .	47
3.2.2	Das Dreiachs-Spektrometer . . . . .	50
3.2.3	Das Flugzeit-Spektrometer . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Fluoritstrukturen</b>	<b>57</b>
4.1	Temperaturabhängige Messungen zu $\text{CaF}_2$ . . . . .	57
4.1.1	Die Struktur von $\text{CaF}_2$ . . . . .	58
4.1.2	Probencharakterisierung und Probenpräparation . . . . .	59
4.1.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	61
4.1.4	Theoretische und experimentelle Gitterkonstanten . . . . .	63
4.1.5	Phonondispersionskurven . . . . .	64
4.1.6	Temperaturabhängige Phonondispersionskurven . . . . .	67
4.1.7	Anharmonische Frequenzverschiebung und Breite . . . . .	69
4.1.8	Phononische Zustandsdichte . . . . .	75
4.2	Theoretische Ergebnisse zu $\text{CaF}_2$ . . . . .	80
4.2.1	<i>Ab-initio</i> -Methoden . . . . .	80
4.2.2	Grundzustand und statische Eigenschaften . . . . .	80
4.2.3	Dynamische Eigenschaften: Gitterdynamik . . . . .	86
4.2.4	Anharmonische Phononselbstenergie . . . . .	91
4.2.5	Volumenabhängigkeit der Phononfrequenzen und Mode-Grüneisenparameter . . . . .	92
4.2.6	Zweiphononen-Zustandsdichte und Linienbreite . . . . .	101
4.2.7	Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstante und der Bornschen effektiven Ladungen . . . . .	105
4.2.8	Optische Eigenschaften: Pockelskonstanten . . . . .	108
4.3	Theoretische Ergebnisse zu $\text{BaF}_2$ . . . . .	112
4.3.1	Grundzustand und statische Eigenschaften . . . . .	112
4.3.2	Dynamische Eigenschaften: Gitterdynamik . . . . .	116
4.3.3	Volumenabhängigkeit der Phononfrequenzen und Mode-Grüneisenparameter . . . . .	118
4.3.4	Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstante und der Bornschen effektiven Ladungen . . . . .	123
<b>5</b>	<b><math>\text{LaF}_3</math></b>	<b>127</b>
5.1	Struktur und Grundzustand von $\text{LaF}_3$ . . . . .	127
5.1.1	Das hexagonale Kristallsystem . . . . .	128



---

5.1.2	Zur Kristallstruktur . . . . .	128
5.1.3	Zusammenhang der Einheitszellen . . . . .	133
5.1.4	Projektion der 24-atomigen Struktur auf die $(a,b)$ -Ebene . . . . .	135
5.1.5	Weiterer Verlauf der Strukturbestimmung . . . . .	135
5.1.6	Zweimolekulare (vereinfachte) Struktur . . . . .	139
5.1.7	Elektronische Eigenschaften der $P6_3/mmc$ -Struktur . . . . .	141
5.1.8	Sechsmolekulare Struktur . . . . .	143
5.1.9	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	148
5.1.10	Elektronische Eigenschaften der $P\bar{3}c1$ -Struktur . . . . .	151
5.2	Dynamische Eigenschaften von $\text{LaF}_3$ . . . . .	155
5.2.1	Dynamik der zweimolekularen Struktur . . . . .	156
5.2.2	Zur Dynamik der sechsmolekularen Struktur . . . . .	165
5.2.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	181
5.2.4	Experimentelle phononische Zustandsdichte . . . . .	185
5.2.5	Berechnete Zweiphononen-Zustandsdichte . . . . .	188
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>		<b>191</b>
<b>A Atompositionen der <math>\text{LaF}_3</math>-Struktur</b>		<b>199</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>203</b>
<b>Dank</b>		<b>217</b>



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung des Dreiachs-Spektrometers IN1 . . . . .	50
3.2	Streugeometrie für konstanten Q-scan und festes $\vec{k}_f$ . . . . .	52
3.3	Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN6 . . . . .	56
4.1	Kristallstruktur von $\text{CaF}_2$ . . . . .	58
4.2	$\text{CaF}_2$ : Orientierung mit Hilfe von harten Röntgenstrahlen . . . . .	59
4.3	$\text{CaF}_2$ : Schematische Darstellung zur Orientierung und Beschneidung des Einkristalls . . . . .	60
4.4	$\text{CaF}_2$ : Unbehandelter orientierter und geschnittener Kristall im Niob-Probenhalter . . . . .	61
4.5	$\text{CaF}_2$ : Vergleich gemessener und gerechneter Gitterkonstanten . . . . .	63
4.6	$\text{CaF}_2$ : Phononendispersionskurven aus inelastischer Neutronenstreuung und <i>Ab-initio</i> -Theorie . . . . .	65
4.7	$\text{CaF}_2$ : Ergebnisse der 10 K Messung im Vergleich mit den Zimmertemperaturdaten und der <i>Ab-initio</i> -Rechnung . . . . .	66
4.8	$\text{CaF}_2$ : Phonondispersionskurven aus inelastischer Neutronstreuung bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	68
4.9	$\text{CaF}_2$ : Schwingungsmuster der Ionen der $X'_2$ -Mode und der $X_1$ -Mode am X-Punkt . . . . .	70
4.10	$\text{CaF}_2$ : Experimentelle Phononanregungen aus inelastischer Neutronenstreuung für die nieder- und höchstfrequente Mode am Zonenrand . . .	71
4.11	$\text{CaF}_2$ : Höchste und niederste Zonenrandmode in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	72
4.12	$\text{CaF}_2$ : Halbwertsbreiten ausgewählter Phononenanregungen im Zonenzentrum und am Zonenrand in Abhängigkeit von der Temperatur . . .	72
4.13	$\text{CaF}_2$ : Experimentelle Abhängigkeit der relativen anharmonischen Phononfrequenzverschiebung vom Wellenvektor . . . . .	73

4.14	CaF <sub>2</sub> : Experimentelle Abhängigkeit des Wellenvektors der anharmonischen Phononenbreite bei 673 K . . . . .	73
4.15	S(Q) bei 400 °C beider Pulverproben CaF <sub>2</sub> und LaF <sub>3</sub> . . . . .	77
4.16	CaF <sub>2</sub> : Logarithmische Darstellung von S(Q) für verschiedene Temperaturen . . . . .	77
4.17	CaF <sub>2</sub> : Suszeptibilität bei zwei verschiedenen Streuwinkeln und verschiedenen Temperaturen . . . . .	78
4.18	CaF <sub>2</sub> : Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen . . . . .	79
4.19	CaF <sub>2</sub> : Verhalten der Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Abschneideenergie in ABINIT . . . . .	81
4.20	CaF <sub>2</sub> : Verhalten der Gitterkonstante $a$ in Abhängigkeit von der Grundzustands- bzw. Abschneideenergie für verschiedene $\vec{k}$ -Punkte-Netze in ABINIT . . . . .	82
4.21	CaF <sub>2</sub> : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte aus der WIEN97-Rechnung . . . . .	84
4.22	CaF <sub>2</sub> : Elektronische Dichteverteilung aus der ABINIT-Rechnung . . . . .	86
4.23	Brillouinzone der fcc-Struktur, benutzt zur Berechnung der Dispersionsblätter . . . . .	88
4.24	CaF <sub>2</sub> : Beschreibung der untersten beiden Energieflächen . . . . .	89
4.25	CaF <sub>2</sub> : Beschreibung der dritt- und viertuntersten Energieflächen . . . . .	89
4.26	CaF <sub>2</sub> : Beschreibung der fünft- und sechstuntersten Energieflächen . . . . .	90
4.27	CaF <sub>2</sub> : Beschreibung der siebt- und achtuntersten Energieflächen . . . . .	90
4.28	CaF <sub>2</sub> : Beschreibung der obersten Energiefläche . . . . .	91
4.29	CaF <sub>2</sub> : Dispersionskurven für verschiedene Gitterkonstanten . . . . .	94
4.30	CaF <sub>2</sub> : Vergleich von theoretischer Volumenabhängigkeit quadrierter Modenfrequenzen im Zonenzentrum und am Zonenrand mit experimentellen Daten . . . . .	97
4.31	CaF <sub>2</sub> : Experimentelle temperaturabhängige Frequenzen im Vergleich zur theoretischen Wellenvektorabhängigkeit der Mode-Grüneisenparameter . . . . .	98
4.32	CaF <sub>2</sub> : Gewichtete Zweiphononen-Zustandsdichte im Zonenzentrum und am Zonenrand für die theoretische Gleichgewichtsgitterkonstante, aufgeteilt in Summations- und Differenzprozesse . . . . .	103
4.33	CaF <sub>2</sub> : Theoretische Volumenabhängigkeit der effektiven Ladung . . . . .	106
4.34	CaF <sub>2</sub> : Theoretische Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstanten . . . . .	107

4.35	BaF <sub>2</sub> : Gitterkonstante in Å in Abhängigkeit der Grundzustandsenergie und der Abschneideenergie $E_{\text{cut}}$ in [Ha] . . . . .	112
4.36	BaF <sub>2</sub> : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte aus der WIEN97-Rechnung . . . . .	115
4.37	BaF <sub>2</sub> : Phononendispersionskurven aus inelastischer Neutronenstreuung (25°C) und <i>Ab-initio</i> -Theorie mit Phononenzustandsdichte . . . . .	117
4.38	BaF <sub>2</sub> : Dispersionskurven für verschiedene Gitterkonstanten . . . . .	119
4.39	BaF <sub>2</sub> : Theoretischer Volumenabhängigkeit quadrierter Modenfrequenzen im Zonenzentrum und am Zonenrand . . . . .	120
4.40	BaF <sub>2</sub> : Theoretische Wellenvektorabhängigkeit der Mode-Grüneisenparameter . . . . .	122
4.41	BaF <sub>2</sub> : Theoretische Volumenabhängigkeit der effektiven Ladung . . . .	125
4.42	BaF <sub>2</sub> : Theoretische Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstanten . . . . .	125
5.1	Hexagonale Brillouinzone . . . . .	128
5.2	LaF <sub>3</sub> : Achtatomige Struktur P6 <sub>3</sub> /mmc in Seitenansicht und von oben .	130
5.3	LaF <sub>3</sub> : 24-atomige Struktur P $\bar{3}$ c1 in Seitenansicht und von oben . . . .	133
5.4	LaF <sub>3</sub> : Reziproke Einheitszelle der sechsmolekularen und zweimolekularen Struktur . . . . .	134
5.5	LaF <sub>3</sub> : Projektion der direkten Einheitszelle der sechsmolekularen und zweimolekularen Struktur auf die $(a,b)$ -Ebene . . . . .	136
5.6	LaF <sub>3</sub> : Konvergenzverhalten der Gitterkonstanten und des internen Parameters der achtatomigen P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur in ABINIT in Abhängigkeit von der Abschneideenergie . . . . .	140
5.7	LaF <sub>3</sub> : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte der achtatomigen P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur in LDA . . . . .	141
5.8	LaF <sub>3</sub> : Elektronische Dichteverteilung der achtatomigen P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur in LDA . . . . .	142
5.9	LaF <sub>3</sub> : Grundzustandsenergien dreier verschiedener 24-atomiger Strukturen für verschiedene $\vec{k}$ -Punkt-Netze . . . . .	144
5.10	LaF <sub>3</sub> : Der vermessene LaF <sub>3</sub> -Kristall . . . . .	148
5.11	LaF <sub>3</sub> : Gitterkonstante $a$ und $c$ , sowie das Verhältnis $c/a$ in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	150
5.12	LaF <sub>3</sub> : Beispiel für die Abhängigkeit des Untergrunds von der Temperatur für vier verschiedene Brillouinzone . . . . .	150

5.13	LaF <sub>3</sub> : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte der obersten besetzten und untersten unbesetzten Zustände . . . . .	151
5.14	LaF <sub>3</sub> : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte . . . . .	152
5.15	LaF <sub>3</sub> : Elektronische Valenz-Dichteverteilung in der (001)-Ebene . . . .	153
5.16	LaF <sub>3</sub> : Konvergenzverhalten der experimentellen $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen in Abhängigkeit von der Abschneideenergie . . . . .	157
5.17	LaF <sub>3</sub> : Phononendispersion der achttatomigen Struktur P6 <sub>3</sub> /mmc und Einphononen-Zustandsdichte . . . . .	158
5.18	LaF <sub>3</sub> : Raman-, Infrarot- (in der Basalebene M- $\Gamma$ und senkrecht dazu, in $\Gamma$ -A) und stumme Moden in der achttatomigen Struktur P6 <sub>3</sub> /mmc in ihren Darstellungen . . . . .	163
5.19	LaF <sub>3</sub> : Unterer Frequenzbereich der Phononendispersion von LaF <sub>3</sub> bei Zimmertemperatur . . . . .	166
5.20	LaF <sub>3</sub> : Phononendispersion der 24-atomigen Struktur P $\bar{3}$ c1 . . . . .	167
5.21	LaF <sub>3</sub> : Einphononen-Zustandsdichte der 24-atomigen Struktur P $\bar{3}$ c1 . .	168
5.22	LaF <sub>3</sub> : Raman-, Infrarot- (in der Basalebene M- $\Gamma$ und senkrecht dazu, in $\Gamma$ -A) und stumme Moden in der 24-atomigen Struktur in ihren Darstellungen . . . . .	177
5.23	LaF <sub>3</sub> : Phononendispersion der 24-atomigen P6 <sub>3</sub> cm-Struktur . . . . .	179
5.24	LaF <sub>3</sub> : Vergleich der $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der P $\bar{3}$ c1-, P6 <sub>3</sub> cm- und P6 <sub>3</sub> -Struktur . . . . .	180
5.25	LaF <sub>3</sub> : Gemessene Temperaturabhängigkeit des longitudinal akustischen (LA) und optischen (LO) und des transversal akustischen (TA) und optischen Zweiges (TO) in der Symmetrierichtung $\Gamma$ -A . . . . .	183
5.26	LaF <sub>3</sub> : Links: Experimentelle Rohdaten der longitudinal optischen flachen Mode. Rechts: Vergleich der temperaturabhängigen Frequenzen und Breiten der longitudinal optischen flachen Mode mit der transversal optischen Mode . . . . .	184
5.27	LaF <sub>3</sub> : S(Q) für verschiedene Temperaturen . . . . .	186
5.28	LaF <sub>3</sub> : Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen . . . . .	188
5.29	LaF <sub>3</sub> : Zweiphononen-Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen für die achttatomige P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur . . . . .	189
5.30	LaF <sub>3</sub> : Zweiphononen-Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen für die 24-atomige P $\bar{3}$ c1-Struktur . . . . .	190

# Tabellenverzeichnis

4.1	CaF <sub>2</sub> : Vergleich berechneter und experimenteller Werte für die Gitterkonstante . . . . .	83
4.2	CaF <sub>2</sub> : Energien der direkten und indirekten Bandlücke aus WIEN97 . . . . .	85
4.3	CaF <sub>2</sub> : Vergleich berechneter und experimenteller $\Gamma$ -Punkts-Energien . . . . .	87
4.4	CaF <sub>2</sub> : Berechnete und experimentelle Ergebnisse für die hochfrequente dielektrische Konstante und effektive Ladung . . . . .	106
4.5	Die Voigtsche Notierung . . . . .	109
4.6	CaF <sub>2</sub> : Berechnete und experimentelle Pockelskoeffizienten . . . . .	111
4.7	BaF <sub>2</sub> : Vergleich berechneter Gitterkonstante $a$ (in Å) mit experimentellen Werten . . . . .	113
4.8	BaF <sub>2</sub> : Berechnete und experimentelle Ergebnisse für die hochfrequente dielektrische Konstante und effektive Ladung . . . . .	124
5.1	LaF <sub>3</sub> : Symmetrieinäquivalente Atompositionen der P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur . . . . .	131
5.2	LaF <sub>3</sub> : Symmetrieinäquivalente Atompositionen für die P $\bar{3}$ c1-, P6 <sub>3</sub> cm- und die P6 <sub>3</sub> -Struktur . . . . .	132
5.3	LaF <sub>3</sub> : Abfolge der Hochsymmetriepunkte der Strukturen P6 <sub>3</sub> /mmc und P $\bar{3}$ c1 entlang der Vektoren $\vec{b}_2$ ([010]) in P6 <sub>3</sub> /mmc bzw. [110] in P $\bar{3}$ c1 und $\vec{b}_1$ ([100]) in P6 <sub>3</sub> /mmc bzw. $\vec{b}_1$ ([100]) in P $\bar{3}$ c1 . . . . .	134
5.4	LaF <sub>3</sub> : Berechnete und experimentelle Gitterparameter der P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur . . . . .	140
5.5	LaF <sub>3</sub> : Energien (in [Ha]) der relaxierten P $\bar{3}$ c1- und der P6 <sub>3</sub> cm-Struktur . . . . .	144
5.6	LaF <sub>3</sub> : Vergleich berechneter Gitterkonstanten $a$ und $c$ (in Å) mit experimentellen Werten aus Neutronendiffraktion für die P $\bar{3}$ c1-Struktur . . . . .	145
5.7	LaF <sub>3</sub> : Vergleich relaxierter reduzierter Koordinaten mit experimentellen Werten für die P $\bar{3}$ c1-Struktur . . . . .	147
5.8	LaF <sub>3</sub> : Vergleich relaxierter reduzierter Koordinaten mit experimentellen Werten für die P6 <sub>3</sub> cm- und P6 <sub>3</sub> -Struktur . . . . .	147

---

5.9	LaF <sub>3</sub> : Am Dreiachs-Spektrometer IN3 gemessene Gitterkonstanten (in Å) bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	149
5.10	LaF <sub>3</sub> : Anzahl der Moden mit verschiedenen Frequenzen und deren Aufteilung in Darstellungen im Zonenzentrum ( $\Gamma$ ) und am Zonenrand (A) verschiedener Strukturen . . . . .	155
5.11	LaF <sub>3</sub> : Erlaubte Anzahl optischer Phononen für Raman- und Infrarotstreuung in den verschiedenen Symmetrien . . . . .	156
5.12	LaF <sub>3</sub> : Die Schwingungsmuster der verschiedenen Darstellungen in der P6 <sub>3</sub> /mmc-Struktur am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	161
5.13	LaF <sub>3</sub> : Die Schwingungsmuster der verschiedenen Darstellungen in der P $\bar{3}$ c1-Struktur am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	171
5.14	LaF <sub>3</sub> : Experimentelle Ramanfrequenzen im Zonenzentrum im Vergleich zu berechneten Frequenzen der P6 <sub>3</sub> /mmc- und P $\bar{3}$ c1-Struktur . . . . .	173
5.15	LaF <sub>3</sub> : Experimentelle Infrarotfrequenzen im Zonenzentrum im Vergleich zu berechneten Frequenzen der P6 <sub>3</sub> /mmc- und P $\bar{3}$ c1-Struktur . . . . .	174
5.16	LaF <sub>3</sub> : Komponenten des dielektrischen Hochfrequenzensors für die P $\bar{3}$ c1- und P6 <sub>3</sub> cm-Struktur, Rechnung und Experiment . . . . .	181
5.17	LaF <sub>3</sub> : Brillouinzonen mit hoher Intensität für die vier niederfrequenten Zweige . . . . .	182
A.1	LaF <sub>3</sub> : Experimentell bestimmte Atompositionen in verschiedenen Raumgruppen . . . . .	200



# Einleitung

Bereits 1839 untersuchte Michael Faraday Kristalle mit Fluoritstruktur. Er beobachtete eine anomal hohe elektrische Leitfähigkeit bei Erhöhung der Temperatur, die ihre Ursache in der hohen Mobilität der Fluor-Ionen hatte [Fara 39]. Dieses Phänomen der Superionenleitung wurde auch in späteren Jahren noch intensiv untersucht.

Ionenkristalle mit Fluoritstruktur oder auch Seltenerd-Trifluoride mit der Tysonitstruktur, wie z.B.  $\text{LaF}_3$ , weisen dabei einen kontinuierlichen Übergang zum ionenleitenden Zustand auf [OKee 73, Derr 75]. Letztere haben schon bei Zimmertemperatur eine hohe ionische Leitfähigkeit und erreichen weit unterhalb der Schmelztemperatur eine Leitfähigkeit vergleichbar der geschmolzener Elektrolyte. Dies machte diese Substanzen natürlich für mögliche Anwendungen interessant:  $\text{LaF}_3$  wurde als Material für ionenspezifische Elektroden benutzt, die Fluorite waren als Elektrolytmaterial für Batterien im Gespräch [Nage 73]. Beiden Substanzklassen ist aber gemein, daß die Ionenleitung nur von den Fluor-Ionen getragen wird und die Kationen weitgehend immobil bleiben, auch wenn die Ursachen und Mechanismen je verschiedene sind. Bei all diesen Substanzen kann ein elektronischer Leitungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Die große Bandlücke in  $\text{CaF}_2$  macht diese Substanz momentan vor allem sehr interessant für die Verwendung in der UV-Lithografie. Die ständige Miniaturisierung integrierter Schaltungen und der Wunsch, Mikrochips mit immer kleineren Strukturen herzustellen, führten zu einer Reduzierung der bei Lithografie-Verfahren verwendeten Lichtwellenlängen vom sichtbaren über den ultravioletten ( $\leq 400$  nm) bis hin zum Vakuum-ultravioletten Bereich ( $\leq 200$  nm) [Levi 03] und verlangen nach neuen Materialien für die Linsen mit größerer Bandlücke und höherer Transmission als das herkömmlich verwendete Quarzglas [Letz 04].  $\text{CaF}_2$  ist dabei das Material der Wahl, auch weil es sich in großen und qualitativ hochwertigen Einkristallen herstellen läßt.

Eine Schlüsselfrage ist dabei auch das Verhalten optischer Eigenschaften unter Verzerrung und Spannung.

Da der Prozess der Ionenleitung intrinsisch anharmonisch und stark temperaturabhängig ist, sollte das Studium von Fluoriten als einfache Modellsysteme Licht auf das Phänomen der Anharmonizität werfen. Obwohl sie unser tägliches Leben begleiten, z.B. in Form der allgegenwärtigen thermischen Leitfähigkeit oder thermischen Expansion, ist die zuverlässige Vorhersage der anharmonischen Eigenschaften von Materialien immer noch sehr schwierig.

Um zu einem besseren Verständnis der temperaturabhängigen Phänomene vor allem in diesen Substanzen beizutragen, haben wir ausführlich die statischen und dynamischen Gitter-Eigenschaften des einfacheren Systems  $\text{CaF}_2$  und in ausgewählten Aspekten  $\text{LaF}_3$  sowohl theoretisch, mit Hilfe von *Ab-initio*-Rechnungen, als auch experimentell, mit inelastischer Neutronenstreuung, untersucht. Die *Ab-initio*-Rechnungen helfen dabei einerseits bei der Identifizierung der gemessenen Moden und stellen andererseits eine zum Experiment unabhängige Methode dar.

Auch bei Temperaturen unterhalb des Einsetzens der Ionenleitung werden die Ionen das anharmonische Potential spüren. Es wird deshalb das Hauptaugenmerk auf die thermische Bewegung der Atome gelegt, indem die Temperatur- und Volumenabhängigkeit der Gitterdynamik untersucht wird. Gerade zur Untersuchung dynamischer Phänomene auf atomarer Skala ist die Neutronenstreuung hervorragend geeignet. Die einzig bislang vorhandenen experimentellen Daten zur Temperaturabhängigkeit der Moden beschränken sich auf die optischen Schwingungen im Brillouinzonezentrum.

Die linearen Eigenschaften von Kristallen wie elastische Konstanten und (harmonische) Phononfrequenzen sind qualitativ gut verstanden und dank der Entwicklungen der Dichtefunktional-Methoden auch quantitativ nachvollziehbar.

Ebenso sind auch nichtlineare Effekte wie die thermische Ausdehnung, thermische Leitfähigkeit und andere temperaturabhängige Eigenschaften zwar qualitativ verstanden, warten aber noch auf eine quantitative Erklärung. Die *Ab-initio*-Methoden für nichtlineare Größen stecken noch in ihren Kinderschuhen. Sowohl aus experimenteller Sicht, wo Neutronenstreuung bisher kaum vorhandene Information auch außerhalb des Zonenzentrums liefern kann, als auch vom theoretischen Standpunkt aus, wo zuverlässige Dichtefunktionalberechnungen anharmonischer Eigenschaften bisher nur in sehr einfachen Systemen durchgeführt worden sind, wird die Untersuchung dieser ionenleitenden Systeme mit ihrer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit in jeder Hinsicht neue Erkenntnisse liefern.

Dazu werden im **ersten und zweiten Kapitel** zuerst die Grundlagen der hier verwendeten Rechenmethodik, der Dichtfunktionaltheorie, vorgestellt. Neben dem Hohenberg-Kohn-Theorem und den Kohn-Sham-Gleichungen wird auf die in Festkörpern üblicherweise gemachten Näherungen eingegangen und die für die praktische Umsetzung wichtige Entwicklung der elektronischen Wellenfunktionen in verschiedene Basissätze erläutert.

Im nachfolgenden Kapitel wird kurz die harmonische Gitterdynamik dargestellt, um dann in Erweiterung auf die für die Temperaturabhängigkeiten und im Experiment relevante Phonon-Phonon-Wechselwirkung einzugehen. In diesem Zusammenhang werden auch verschiedene Ansätze zur Berechnung der dynamischen Eigenschaften wie die Dichtefunktional-Störungstheorie vorgestellt sowie die realisierten Implementierungen.

Im **dritten Kapitel** wird ein Überblick über die Prinzipien der Neutronenstreuung gegeben. Dabei werden die verwendeten Instrumente mit ihren charakteristischen Eigenschaften beschrieben.

In **Kapitel 4** werden Ergebnisse zu den Fluoritstrukturen dargestellt, zuerst Ergebnisse zu den temperaturabhängigen Messungen in  $\text{CaF}_2$ , denen im zweiten Abschnitt theoretische Rechnungen gegenüber gestellt werden. Eine Abrundung findet dieses Kapitel mit der theoretischen Untersuchung von  $\text{BaF}_2$  als Vergleichsmaterial.

Im ersten Abschnitt werden hierbei experimenteller Aufbau und die Probe  $\text{CaF}_2$  vorgestellt. Nach einem kurzen Blick auf die statischen Eigenschaften werden temperaturabhängige Messungen der Phononendispersion gezeigt. Hier stellt sich die Frage, inwieweit die Temperatur Auswirkungen auf Frequenz und Breite zeigt. In diesem Zusammenhang werden auch Messungen der Zustandsdichte diskutiert.

Die theoretischen Betrachtungen zu  $\text{CaF}_2$  im zweiten Abschnitt werden mit der Beschreibung des Grundzustands und der statischen Eigenschaften begonnen. Die Rechnungen zur Dispersion werden mit Zimmertemperatur- und Niedrigtemperaturmessungen der Phononen verglichen, denn nur bei kleinen Temperaturen entspricht die reale Dynamik annähernd der harmonischen aus der Rechnung.

Die anharmonischen Beiträge in niedrigster Ordnung der Störungstheorie, die vor allem mit steigender Temperatur zunehmend zum Tragen kommen, werden im dann folgenden erläutert, und einer dieser Beiträge, die thermische Ausdehnung, kann theoretisch über Volumenexpansion erfaßt werden. So können die anderen Beiträge von dem der thermischen Ausdehnung diskriminiert werden. Ein Vergleich mit experimentellen Daten des ersten Abschnitts wird den Erfolg der Vorgehensweise zeigen. Ein Bezug zur

Linienbreite kann mit Näherungen über die Zweiphononen-Zustandsdichte hergestellt werden. Auch hier werden die experimentellen Daten zeigen, ob diese Beschreibung genügt.

Aus diesen Rechnungen werden verschiedene Größen volumenabhängig erhalten. Und auch optische Eigenschaften unter verschiedenen Verzerrungen können nun untersucht werden.

Die theoretischen Berechnungen, vor allem für die Volumenabhängigkeit, werden zum Vergleich auch für  $\text{BaF}_2$  durchgeführt.

Das **fünfte Kapitel** beschäftigt sich ebenfalls mit einem Fluor-Ionenleiter, aber dennoch mit einem gänzlich anderen System. Anders als bei den Fluoriten war bis vor noch nicht allzu langer Zeit die tatsächliche Struktur von  $\text{LaF}_3$  im unklaren. Zum einen waren die Atompositionen vor allem des Fluors experimentell schwer zu bestimmen, zum anderen ist es rechnerisch eine Herausforderung, weil sich die Energien der verschiedenen Strukturen als sehr ähnlich herausstellen und weil man wegen der Größe des Systems an die Grenzen der Rechnerkapazität stößt.

Deshalb werden hier zuerst die Grundzustandseigenschaften von zwei der vorgeschlagenen Strukturen diskutiert. Die eine ist dabei eine höhersymmetrische und deswegen auch einfacher zu berechnende Variante der realen Einheitszelle. Ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wird vorgestellt.

Die dynamischen Eigenschaften werden für diese Strukturen ebenfalls berechnet, sowie für noch weitere mögliche und teilweise früher auch experimentell bestimmte Strukturen. Da es für dieses System kaum experimentelle Daten gibt und auch kaum Rechnungen existieren, werden die Moden ausführlich diskutiert. Ein Vergleich wird nur mit Infrarot- und Ramanmessungen im Zonenzentrum möglich sein. Für ausgewählte Phononenzweige wird auch die Dynamik temperaturabhängig untersucht. Zum Schluß des Kapitels werden die experimentellen und theoretischen Zustandsdichten vorgestellt.

Den Abschluß dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und ein Ausblick auf offene Fragen.

# Kapitel 1

## Grundlagen verwendeter theoretischer Methoden

Die ersten beiden Kapitel dieser Arbeit befassen sich mit der Methodik, die für Berechnungen theoretischer Eigenschaften verwendet wurde.

Zur Beschreibung eines Vielteilchensystems hat sich die Dichtefunktionaltheorie als eine sehr geeignete Methode erwiesen. Mit ihrer Hilfe können Grundzustandseigenschaften des betrachteten Systems ermittelt werden. Im ersten Kapitel wird diese Theorie und ihre Näherungen sowie die für die Realisierung wichtige Entwicklung der Wellenfunktionen in die Basissysteme in Grundzügen erläutert.

Alle in dieser Arbeit betrachteten Substanzen sind potentielle Ionenleiter. Der Effekt der Ionenleitung ist stark temperaturabhängig und nichtlinear und involviert deshalb eine anharmonische Gitterdynamik. Neben der Gleichgewichtsgeometrie eines Systems, welche durch die Bedingung  $F = -\frac{\partial E}{\partial \vec{u}} = 0$  mit der Auslenkung  $\vec{u}$  eines Ions gegeben ist, das heißt, alle auf einen Kern wirkenden Kräfte  $F$  verschwinden, müssen zuerst zur Bestimmung der harmonischen Schwingungsfrequenzen  $\omega$  auch die zweiten Ableitungen der Energie  $E$  über  $\det \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u} \partial \vec{u}'} - M\omega^2 \right) = 0$  bestimmt werden.

Die frühe Theorie der Gitterdynamik beschäftigte sich mit allgemeinen Eigenschaften der Bewegung wie Symmetrie oder analytischen Eigenschaften, aber stets ohne Verbindung zu den elektronischen Eigenschaften, die die dynamischen Größen ja bestimmen. Mittlerweile können mit „state of the art“ *Ab-initio*-Techniken spezifische Eigenschaften bestimmter Materialien nur mit der chemischen Position des Materials im Periodensystem als Eingabe berechnet werden. Eine Anpassung frei variierbarer Parameter an das Experiment ist nicht nötig. Besonders für einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ist eine derart unabhängige Methode sehr wünschenswert.

Nach den Grundlagen der harmonischen Gitterdynamik und der für den Vergleich

mit dem Experiment wichtigen Phonon-Phonon-Wechselwirkung wird auf die *Frozen-phonon*-Methode und die Dichtefunktional-Störungstheorie eingegangen, zu der die Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung dynamischer Eigenschaften erweitert werden kann.

## 1.1 Adiabatische und harmonische Näherung

Ein quantenmechanisches Vielteilchensystem mit  $N_K$  Atomkernen und  $N_e$  Elektronen kann in nichtrelativistischer Näherung durch einen Hamiltonoperator  $H$  beschrieben werden:

$$H = H_K + H_e + H_{K-e}. \quad (1.1)$$

Dabei enthalten  $H_K$  und  $H_e$  je die kinetische Energie und die Wechselwirkung der Kerne bzw. Elektronen untereinander. Durch  $H_{K-e}$  ist die Wechselwirkung zwischen den Kernen und Elektronen gegeben. Die Schrödingergleichung für das System von Ionen und Elektronen lautet somit:

$$(H_K + H_e + H_{K-e})\Psi = E\Psi, \quad (1.2)$$

mit der Wellenfunktion  $\Psi$  eines Eigenzustandes des  $(N_K + N_e)$ -Systems,

$$\Psi = \Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_{N_K}, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_e}). \quad (1.3)$$

Diese ist eine Funktion der Orts- und Spinkoordinaten aller Kerne  $\vec{X}_\alpha = (R_\alpha, S_\alpha)$  und aller Elektronen  $\vec{x}_i = (r_i, s_i)$ . Die Spinkoordinaten  $S_\alpha$  bzw.  $s_i$  sollen im folgenden allerdings vernachlässigt werden, da in dieser Arbeit nur nichtmagnetische Systeme betrachtet werden. Im Prinzip ist also die Bewegung der Kerne und der Kernelektronen mit der Bewegung der Valenzelektronen gekoppelt.

In der adiabatischen Näherung nimmt man nun an, daß sich die leichten, schnellen Elektronen instantan an die Bewegung der schwereren und langsameren Ionenkerne anpassen und sich dabei in ihrem Grundzustand befinden.

Für die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  kann man dann durch einen Produktansatz das Elektronen- vom Kernsystem entkoppeln:

$$\Psi(R_1, \dots, R_{N_K}, r_1, \dots, r_{N_e}) = \Phi(R_1, \dots, R_{N_K}) \cdot \psi(r_1, \dots, r_{N_e}). \quad (1.4)$$

Die Ionen können so als Teilchen in einem Potential betrachtet werden, das sich aus der direkten Ion-Ion-Wechselwirkung und der elektronischen Gesamtenergie zusammensetzt.

Das Potential kann unter der Annahme kleiner Auslenkungen als Taylorreihe der Atomverschiebungen aus ihren Gleichgewichtslagen beschrieben werden. Der Abbruch der Taylorreihe nach zweiter Ordnung wird als harmonische Näherung bezeichnet. Die Gitterdynamik hierzu wird in Abschnitt 2.1 weiter behandelt.

Desweiteren werden in unseren Rechnungen periodische Randbedingungen benutzt und somit Randeffekte vermieden. Betrachtet wird ein unendlich ausgedehnter Kristall mit  $n \times n \times n = N$  Einheitszellen. Atomare Verschiebungen sind so periodisch mit der Periodizität der Zellen:  $\vec{u}(l + L, \kappa) = \vec{u}(l, \kappa)$ .

## 1.2 Dichtefunktionaltheorie

Mit der Aufgabe, physikalische Eigenschaften z.B. eines Kristalls zu ermitteln, steht man vor dem Problem, ein komplexes elektronisches System zu berechnen.

Es gilt, ein Vielteilchenproblem für  $N_e$  wechselwirkende Elektronen, die sich im externen Potential  $V_{\text{ext}}$  der  $N_K$  Atomkerne bewegen, zu lösen. Dieses kann mit dem Hamiltonoperator

$$H = T + V_{e-e} + V_{\text{ext}} \quad (1.5)$$

beschrieben werden, mit dem Operator  $T$  für die kinetische Energie,  $V_{e-e}$  für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und dem externen Potential  $V_{\text{ext}}$ , das die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen beschreibt.

### 1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Hohenberg und Kohn stellten 1964 zwei Theoreme auf [Hohe 64] und legten damit den Grundstein zur Lösung des Vielteilchenproblems im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT):

Das erste Theorem besagt, daß die Gesamtenergie des Systems ein Funktional der Elektronendichte ist. Für verschiedene Systeme unterscheiden sich die Energiefunktionale nur in den externen Potentialen, und diese sind bis auf eine Konstante eindeutig durch die Grundzustandsdichte  $n(\vec{r})$  bestimmt und mit ihr alle Observablen.

Zwei verschiedene Grundzustands-Wellenfunktionen zum gleichen Hamiltonoperator können nicht dieselben Dichten erzeugen:

$$\Psi \neq \Psi' \Rightarrow n \neq n'. \quad (1.6)$$

Das zweite Theorem besagt damit also, daß das Energiefunktional für jedes System, d.h. für jedes externe Potential  $V_{\text{ext}}$ , bezüglich der zu  $V_{\text{ext}}$  gehörenden Grundzustands-Elektronendichte minimal und gleich der Grundzustands-Energie des Systems ist.

Im folgenden wird mit  $E_0$ ,  $\Psi_0$  und  $n_0$  die Gesamtenergie, die Vielteilchenwellenfunktion und die Ein-Teilchen-Dichte des Grundzustandes bezeichnet. Aus dem Variationsprinzip für den Erwartungswert des Hamiltonoperators  $H$  bzgl. der Wellenfunktionen  $\Psi$  folgt für alle Dichten  $n(\vec{r})$ :

$$E[n] = \langle \Psi_{min}^n | H | \Psi_{min}^n \rangle \geq E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (1.7)$$

und mit dem zweiten Theorem  $E[n_0] = E_0$ .

Die beiden Theoreme bieten ein allgemeines Verfahren zur Berechnung der Grundzustands-Eigenschaften. Die Gesamtenergie des Grundzustands ist bestimmt durch die Elektronendichte und das äußere Potential

$$E[n_0] = F[n_0] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) n_0(\vec{r}), \quad (1.8)$$

mit dem Funktional  $F[n] \geq \langle \Psi_0 | T + V_{e-e} | \Psi_0 \rangle$ , das nicht vom externen Potential der Kerne  $V_{\text{ext}}$  abhängt. Kann man nun eine geeignete Näherung für  $F[n]$  finden, so kann man für das externe Potential  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  die Grundzustands-Energie  $E_0$  und die Dichte  $n_0(\vec{r})$  durch Minimieren von  $E[n]$  bzgl.  $n(\vec{r})$  in Näherung bestimmen.

### 1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Kohn und Sham fanden einen Ausdruck für das Funktional  $F[n]$ , indem sie das Energiefunktional  $E[n]$  exakt umschrieben und dann für einen relativ kleinen Energiebeitrag eine Näherung einführten. Sie zeigten, daß das wechselwirkende Vielteilchenproblem durch einen effektiven Einteilchenformalismus mit gleicher Gesamtdichte mittels des Variationsprinzips gelöst werden kann [Kohn 65].

Die nichtwechselwirkenden Teilchen dieses Systems bewegen sich in einem effektiven, lokalen Einteilchenpotential, das aus einem Hartree-Anteil  $v_H$  und einem Austausch-Korrelationsanteil  $v_{xc}$  besteht. Letzterer ermöglicht im Prinzip die Berücksichtigung aller Korrelationseffekte.

Gesucht ist nun das Minimum von  $E[n]$  bzgl. aller Dichten. Das Variationsproblem lautet:

$$\delta_{n(\vec{r})} \left\{ E[n] - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (1.9)$$

mit der Teilchenzahlerhaltung  $\int d^3r n(\vec{r}) = N_e$  als Nebenbedingung. Die Euler-Lagrange-Gleichung ergibt sich zu  $\frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} = \mu$ , mit dem Lagrangeparameter  $\mu$ .



Zur Lösung des Variationsproblems wird das unbekannte Funktional  $E[n]$  nun umformuliert:

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}') + \int d^3r n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) + E_{xc}[n], \quad (1.10)$$

wobei  $v(\vec{r} - \vec{r}')$  die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist. Unbekannt sind weiterhin die Funktionale  $T[n]$  und  $E_{xc}[n]$ .

$T[n]$  wird analog zu  $F[n]$  als kinetische Energie eines fiktiven, wechselwirkungsfreien Elektronengases der Dichte  $n(\vec{r})$  definiert:  $T[n] = \langle \Psi_{\min}^n | T | \Psi_{\min}^n \rangle$ , mit dem Operator der kinetischen Energie  $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$ .

Die Austausch-Korrelationsenergie, gegeben durch das Funktional  $E_{xc}[n]$ , ist durch Gleichung (1.10) definiert. Neben Austausch- und Korrelationseffekten berücksichtigt dieser Beitrag auch den Unterschied zwischen den kinetischen Energien des fiktiven, durch  $T[n]$  gegebenen, und des echten Elektronengases.

Die Euler-Lagrange-Gleichung des Variationsprinzips lautet nun:

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{\text{eff}}(\vec{r}) = \mu. \quad (1.11)$$

Das ist die Gleichung eines nichtwechselwirkenden Vielteilchensystems im externen Potential  $v_{\text{eff}}$ , mit dem effektiven Potential

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (1.12)$$

wobei das Hartree-Potential gegeben ist durch

$$v_H = \int d^3r' n(\vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') = \int d^3r' n(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.13)$$

und das Austausch-Korrelationspotential durch

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (1.14)$$

Durch Ersetzen von  $\mu$  durch  $v_{xc}$  kann übrigens eine Äquivalenz zwischen einem real wechselwirkenden  $N_e$ -Teilchen System mit externen Potential  $V_{\text{ext}}$  und einem fiktiven Einteilchensystem mit effektiven Potential  $v_{\text{eff}}$  hergestellt werden.

Die Variation der Gleichung (1.10) führt somit auf eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit Einteilchen-Wellenfunktionen  $\varphi(\vec{r})$ :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (1.15)$$

Die Dichte  $n(\vec{r})$  stellt als Summe der Einteilchendichten genau die Dichte des realen Systems dar und kann zusammen mit der kinetischen Energie  $T[n]$  mit den Einteilchenwellenfunktionen berechnet werden:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.16)$$

$$T[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3\varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Die Gleichungen (1.12), (1.15) und (1.16) heißen Kohn-Sham-Gleichungen. Da die Gleichung (1.15) über das effektive Potential selbst von der Dichte abhängt, muß diese selbstkonsistent gelöst werden.

Unbekannt ist weiterhin das Funktional  $E_{xc}[n]$  und so auch  $v_{xc}(\vec{r})$ . Es zeigt sich, daß bereits relativ einfache Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional erstaunlich gute Resultate für reale Systeme liefern. Zwei gängige Näherungen werden im nächsten Teilabschnitt besprochen.

### 1.2.3 LDA und GGA: Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional

Für die unbekannte Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}$  hat sich die lokale Dichtenäherung („*local density approximation*“, LDA) [Kohn 65] als geeignet erwiesen.

Mit dem Ansatz einer Austausch-Korrelationsenergiedichte  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  kann man  $E_{xc}[n]$  folgendermaßen als lokales Funktional von  $n(r)$  schreiben:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})), \quad (1.18)$$

und für das Potential folgt damit:  $v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}(n(\vec{r}))$  mit  $v_{xc}(n) = \frac{d}{dn}(n\epsilon_{xc}(n))$ .  $\epsilon_{xc}(n)$  ist dabei die lokale Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen Elektronengases der konstanten Dichte  $n$ .

Zur Berechnung von  $v_{xc}$  an der Stelle  $\vec{r}$  berechnet man zunächst die Dichte  $n$  an dieser Stelle und verwendet dann das Austausch-Korrelationspotential eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte. Im inhomogenen Fall verwendet man an jedem Ort  $\vec{r}$  den zur lokalen Dichte  $n(\vec{r})$  gehörenden Wert  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  des homogenen Gases.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die LDA nicht nur, wie zu erwarten, für langsam veränderliche Dichten  $n(\vec{r})$ , sondern auch für stark inhomogene Elektronendichten,

wie z.B. in Ionenkristallen, gute Ergebnisse liefern kann, wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird. Schwächen zeigt die LDA aber vor allem bei der Vorhersage der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband oder auch in Systemen mit stark korrelierten Elektronen.

In der GGA („*generalized gradient approximation*“) [Perd 96] werden nun neben den Eigenschaften der LDA noch nichtlokale Gradientenkorrekturen eingeführt:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n) = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) F_{xc} \quad (1.19)$$

Beide Näherungen, sowohl die LDA als auch die GGA, werden in dieser Arbeit auch vergleichend verwendet.

### 1.3 Entwicklungsbasis

Für einen unendlich ausgedehnten Kristall mit den Gittervektoren  $\vec{R}$  und  $\vec{G}$  des reziproken Gitters gilt aufgrund des gitterperiodischen effektiven Potentials  $v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R})$  das Blochsche Theorem. Im Fall eines Festkörpers wird man wegen der Translations-symmetrie des Gitters einen Blochansatz für die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen wählen:

$$\varphi_{\vec{k},\nu}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k},\nu}(\vec{r}). \quad (1.20)$$

Die Indizes stellen dabei den Wellenvektor  $\vec{k}$  und Bandindex  $\nu$  dar (die Spinquantenzahl wurde hier vernachlässigt). Ebenso lassen sich die Eigenwerte  $\mu_{\vec{k},\nu}$  nach Wellenvektor und Bandindex klassifizieren. Aus den DFT-Rechnungen erhält man die elektronische Grundzustandsenergie oder auch die Bandstruktur. Auch wenn den Kohn-Sham-Eigenwerten eigentlich keine physikalische Bedeutung zugesprochen wird, werden diese oft als Einteilchen-Energien interpretiert, in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Methoden.

Aufgrund der Translationssymmetrie können gitterperiodische Funktionen durch Fourierreihen dargestellt werden:  $f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ . Da nur eine endliche Anzahl von ebenen Wellen in der Praxis verwendet werden kann, führt man eine Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  ein und beschränkt sich dabei auf die Wellenvektoren  $\vec{G}$ , deren kinetische Energie kleiner als die Abschneideenergie sind:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{G}^2 \leq E_{\text{cut}}. \quad (1.21)$$

Die Abschneideenergie ist somit ein wichtiger Konvergenzparameter.

Eine Reduzierung des Rechenaufwandes und schnellere Konvergenz bietet auch die Einführung von Pseudopotentialmethoden.

### 1.3.1 Pseudopotentiale mit einer Basis ebener Wellen

Eine wichtige Vereinfachung ergibt sich bei den DFT-Rechnungen noch mit der Wahl des externen Potentials  $V_{\text{ext}}$ , das hier die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen des Kristalls beschreibt. Würde man dabei alle Elektronen der beteiligten Atome berücksichtigen, dann wäre dieses Potential gleich der Summe der Coulombpotentiale an den Gitterplätzen:

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \sum_n v_{\text{coul}}(\vec{r} - \vec{R}_n). \quad (1.22)$$

Da aber an chemischen Bindungen vor allem die äußeren Elektronen beteiligt sind, geht man in der „Frozen-core“-Näherung davon aus, daß die Rumpfstände nahe am Kern lokalisiert sind und durch die Valenzelektronen von der Umgebung abgeschirmt werden, so daß sie von dieser nicht beeinflußt werden. Die Rumpfstände bleiben also auch in einer anderen chemischen Umgebung unverändert. Die Kohn-Sham-Gleichungen für den Kristall müssen also nur für die Valenzzustände gelöst werden, die sich im Potential der eingefrorenen Ionenrümpfe bewegen.<sup>1</sup> Im allgemeinen wird auch die Überlappung der Rumpf- und Valenzladungsdichte vernachlässigt, kann aber durch nichtlineare Rumpfkorrekturen („nonlinear core corrections“, NLCC) zum Austausch-Korrelationspotential korrigiert werden.

Mit dieser Methode werden durch das abgeschirmte Kernpotential weniger ebene Wellen gebraucht. Außerdem oszillieren die wahren Valenzwellenfunktionen aufgrund ihrer Orthogonalität zu den Rumpfständen in der Nähe des Kerns stark, was nur schwer mit ebenen Wellen darstellbar ist.

Zunächst wird eine *All-electron*-Rechnung zur Bestimmung der Energien  $\epsilon_{n,l}^{ae}$  und Wellenfunktionen  $\psi_{n,l,m}^{ae}$  des freien Atoms im Grundzustand durchgeführt:

$$\left\{ -\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \psi_{n,l,m}^{ae}(\vec{r}) = \epsilon_{n,l}^{ae} \psi_{n,l,m}^{ae}(\vec{r}). \quad (1.23)$$

Das effektive Potential ist sowohl lokal als auch radialsymmetrisch. Daher kann man die Zustände  $\psi_{n,l,m}^{ae}$  separieren in

$$\psi_{n,l,m}^{ae} = \frac{u_{n,l}(\vec{r})}{r} Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (1.24)$$

---

<sup>1</sup>Die Aufteilung in Rumpf- und Valenzzustände ist im Prinzip beliebig. Sie stellt in vielen Materialien einen Kompromiß zwischen Rechenaufwand und realistischer Darstellung dar.

mit den Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ . Nach dem Lösen der zugehörigen Radialgleichung mit dem Potential  $v(\vec{r})$ :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + v(\vec{r}) \right\} u_{n,l}(\vec{r}) = \epsilon_{n,l} u_{n,l}(\vec{r}) \quad (1.25)$$

sind die Rumpfzustände bekannt. Die Kohn-Sham-Gleichungen für den Kristall müssen nun also noch für die Valenzzustände gelöst werden<sup>2</sup>, während die Rumpfzustände von der *All-electron*-Rechnung übernommen werden können.

Deswegen bestimmt man zu jeder Valenzwellenfunktion  $u_{l,n}(\vec{r})$  eine zugehörige Pseudowellenfunktion  $u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r})$ , die außerhalb eines Abschneideradius  $r_{c,l}$  mit  $u_{l,n}(\vec{r})$  übereinstimmt, innerhalb des Rumpfes aber möglichst glatt ist. Mit der Pseudowellenfunktion  $u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r})$  läßt sich das Pseudopotential  $v_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r})$  pro Drehimpuls  $l$  bestimmen. Das Pseudopotential  $v_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r})$  kann in eine Summe eines gemittelten, lokalen, radialsymmetrischen Teil  $v_{\text{lok}}^{\text{ps}}(\vec{r})$  und einem drehimpulsabhängigen, nichtlokalen Teil  $v_{\text{NL}}$  aufgespalten werden. Das gesamte Pseudopotential lautet dann:

$$v_n^{\text{ps}} = v_{\text{lok}}^{\text{ps}}(\vec{r}) + v_{\text{NL}} = v_{\text{lok}}^{\text{ps}}(\vec{r}) + \sum_l v_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r}) |l\rangle \langle l|. \quad (1.26)$$

Man spricht dabei auch von semilokalen Pseudopotentialen. Kleinman und Bylander (KB) [Klei 82] reduzierten den numerischen Aufwand bei der Berechnung, indem sie den nichtlokalen Anteil  $v_{\text{NL}}$  des semilokalen Potentials unter Verwendung des nichtlokalen Teils und der Pseudowellenfunktion  $\psi_{n,l,m}^{\text{ps}} = \frac{u_{n,l}^{\text{ps}}}{r} Y_{l,m}$  des semilokalen Potentials, in eine separable Form brachten. Das KB-Potential ist dabei wie folgt definiert:

$$v_{\text{NL}}^{\text{KB}} = \sum_{lm} \frac{|v_{\text{NL}} \psi_{n,l,m}^{\text{ps}} \rangle \langle \psi_{n,l,m}^{\text{ps}} v_{\text{NL}}|}{\langle \psi_{n,l,m}^{\text{ps}} | v_{\text{NL}} | \psi_{n,l,m}^{\text{ps}} \rangle}. \quad (1.27)$$

Die Pseudovalenzzustände stimmen also außerhalb des Rumpfes mit den echten Valenzzuständen überein. Normerhaltende Pseudopotentiale sorgen nun dafür, daß dies auch in anderen chemischen Umgebungen erhalten bleibt. Jeder Valenzzustand muß mindestens vier Bedingungen erfüllen:

$$u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r}) \neq 0, \quad (1.28)$$

$$u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r}) = u_{l,n}^{\text{ae}}(\vec{r}) \quad \text{für } r \geq r_{c,l}, \quad (1.29)$$

$$\epsilon_{l,n}^{\text{ps}} = \epsilon_l, \quad (1.30)$$

$$\int_0^r |u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r}')| d^3 r' = \int_0^r |u_{l,n}^{\text{ae}}(\vec{r}')| d^3 r' \quad \text{für } r \geq r_{c,l}. \quad (1.31)$$

---

<sup>2</sup>Zu jedem Bahndrehimpuls  $l$  ist je der oberste besetzte Eigenzustand der Valenzzustand.

Die letzte Gleichung (1.31) ist die Normerhaltung und stellt sicher, daß die Ladung innerhalb der Kugeln mit Radius  $r_{c,l}$  erhalten bleibt und das Pseudopotential die Streueigenschaften des realen Potentials korrekt wiedergibt. Die erste Gleichung (1.28) gewährleistet die Knotenfreiheit der Pseudowellenfunktion. Gleichung (1.29) sorgt für die Übereinstimmung der Radialteile der Pseudowellenfunktion mit der *All-electron*-Wellenfunktion ab einem Radius  $r_{c,l}$ . Die Energiewerte der *All-electron*- und Pseudopotentialrechnung müssen ebenfalls übereinstimmen (Gleichung (1.30)). Schließlich sollen noch die Energie-Ableitung der logarithmischen Ableitungen der *All-electron*- und der Pseudowellenfunktion übereinstimmen,

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon \partial r} \ln[u_{l,n}^{\text{ps}}(\vec{r}, \epsilon)]_{r=r_{c,l}, \epsilon=\epsilon^{\text{ae}}} = \frac{\partial}{\partial \epsilon \partial r} \ln[u_{l,n}^{\text{ae}}(\vec{r}, \epsilon)]_{r=r_{c,l}, \epsilon=\epsilon^{\text{ae}}}. \quad (1.32)$$

Mit der Pseudovalenzdichte  $n_v^{\text{ps}}(\vec{r})$  kann nun das ionische Pseudopotential  $v_{\text{ion}}^{\text{ps}}$  definiert werden:

$$v_{\text{ion}}^{\text{ps}} = v^{\text{ps}} - v_H - v_{xc}, \quad (1.33)$$

welches das externe Potential darstellt und dabei als Pseudopotential des Ionenrumpfes interpretiert werden kann. Um ein Potential für den Iterationszyklus der DFT zu erhalten, muß der abschirmende Einfluß der Valenzelektronen abgezogen werden („*unscreening*“). Das Potential  $v_{\text{ion}}^{\text{ps}}$  entspricht also dem externen Potential  $V_{\text{ext}}$  der *All-electron*-Rechnung.

Das Pseudopotential ist damit allerdings nicht eindeutig definiert, und es existieren verschiedene Konstruktionsmethoden. Bei normerhaltenden Pseudopotentialen muß die Nichtlokalität in Kauf genommen werden<sup>3</sup>, im Unterschied zu den von Vanderbilt [Vand 90] konstruierten ultraweichen Pseudopotentialen, wo aus numerischen Gründen auf die Normerhaltung verzichtet wird. Der große Vorteil dort ist die Weichheit des Potentials mit dem schnelleren Abklingen der Radialteile im Fourierraum, später muß aber die Gesamtladungsdichte korrigiert werden. Aber der numerische Vorteil durch die damit mögliche, niedrigere Abschneideenergie ist hoch. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Normerhaltung erhält man wieder ein separables Pseudopotential in der KB-Form.

In dieser Arbeit wurden für alle betrachteten Elemente Ca, Ba, La und F unter anderem HGH- („*Hartwigsen-Goedecker-Hutter*“) Pseudopotentiale [Hart 98] verwendet, die

---

<sup>3</sup>Konstruktionsbedingt haben Pseudopotentiale auf verschiedenen Drehimpulsanteile einer Funktion verschiedene Wirkungen.

auf der Basis einer voll relativistischen *All-electron*-Rechnung konstruiert wurden. Ein anderer Weg als die NLCC-Korrektur, die den Beitrag der Kernladung zum Austausch-Korrelationspotential berücksichtigt, ist die explizite Mitnahme von Semicore-Elektronen im Pseudopotential. Sie enthalten somit mehr Elektronen und können daher rechnerisch aufwendiger sein, da ein größerer Basissatz zur Beschreibung der lokalisierten Semicore-Wellenfunktionen nötig ist. Für die Elemente Ca ( $Z = 20$ ), Ba ( $Z = 56$ ) und La ( $Z = 57$ ) wurden je Semicore-Elektronen berücksichtigt.

Desweiteren wurden je zehn Valenzelektronen für Ca und Ba, elf für La und sieben für F mitgenommen. Gerade für  $\text{CaF}_2$  hat sich die Berücksichtigung der Kernzustände als wichtig zur Beschreibung struktureller Eigenschaften erwiesen [Holz 97].

Statt durch Erzeugen einer Pseudowellenfunktion, die identisch zu einer *All-electron*-Wellenfunktion außerhalb eines bestimmten Abschneideradius ist, wurden diese Potentiale durch Anpassen von Pseudopotentialparameter konstruiert, um eine beste Darstellung der Eigenwerte und Ladungen der Orbitale zu erhalten.

### 1.3.2 Die *Full-potential*-LAPW-Methode

Eine andere Art, die Kohn-Sham-Gleichungen für den Grundzustand, totale Energie und Eigenwerte eines Vielteilchensystems zu lösen, ist eine *All-electron*-Methode wie die *Full-potential*-LAPW-Methode (FP-LAPW), wie sie z.B. im Programm WIEN97 [Blah 90] benutzt wird.

In der LAPW-Methode („*linear augmented plane waves*“), die keine Pseudopotentiale benutzt, werden die harten Coulombpotentiale der Kerne verwendet. Die Einheitszelle wird in nichtüberlappende Sphären um die Atomkerne und einen Zwischenbereich aufgeteilt. Innerhalb einer atomaren Sphäre wird eine Linearkombination von Radialfunktionen zusammen mit der Kugelflächenfunktion  $Y_{lm}(\vec{r})$  benutzt, für den Zwischenbereich wird eine Entwicklung ebener Wellen angesetzt:

$$\Phi_{\vec{k}_n} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}), & \vec{r} \in \text{Sphäre} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} & \text{sonst,} \end{cases} \quad (1.34)$$

mit der Lösung der radialen Schrödingergleichung  $u_l(\vec{r}, E_l)$  bei der Energie  $E_l$ , welche im allgemeinen am entsprechenden Energieband mit  $l$ -Charakter gewählt wird, und der Energieableitung  $\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)$ . Die  $\vec{k}_n$  setzen sich aus dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  in der ersten Brillouinzone zusammen,  $\vec{k}_n = \vec{G}_n + \vec{k}$ . Die Koeffizienten  $A_{lm}$  und  $B_{lm}$  sind Funktionen von  $\vec{k}_n$ , die dafür sorgen, daß sie mit Funktionen des Zwischenbereichs stetig differenzierbar übereinstimmen.

In diesem kombinierten Basissatz werden die Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen entwickelt:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_n c_n \Phi_{\vec{k}_n}, \quad (1.35)$$

mit den Koeffizienten  $c_n$ , die aus dem Variationsprinzip bestimmt werden.

Die LAPW-Methode in allgemeiner Form wird als die FP-LAPW-Methode bezeichnet. Man entwickelt nun das Potential mit zusätzlichen lokalen Orbitalen innerhalb der Sphäre:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}), & \vec{r} \in \text{Sphäre} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & \text{sonst,} \end{cases} \quad (1.36)$$

und verzichtet gänzlich auf *Muffin-tin*-ähnliche Näherungen.

Da bei diesen Rechnungen alle Elektronen berücksichtigt werden, ist bei der Berechnung oft ein großer Satz von ebenen Wellen nötig.

### 1.3.3 PAW-Pseudopotentiale

Die Methode der PAW- (*projector augmented wave*) Pseudopotentiale [Bloc 94, Bloc 02] kombiniert und erweitert Pseudopotential- und *All-electron*-Methoden.

Die PAW-Methode beschreibt im Prinzip die Wellenfunktion durch Superposition verschiedener Terme in einem Basissatz: ein ebener Wellenteil (Hilfswellenfunktion), der den Bindungsbereich beschreibt und Entwicklungen in atomare und pseudoatomare Orbitale bei jedem Atom. Die Konversion zwischen glatter Hilfswellenfunktion und dem die Knotenstruktur beschreibenden Ausdruck wird durch drei Funktionen erreicht: einer *All-electron*-Partialwelle, einer Hilfspartialwelle und einer Projektorfunktion.

Mit einer linearen Transformation mit dem Operator  $\mathcal{T}$  soll die Hilfswellenfunktion  $|\tilde{\Psi}_n\rangle$  auf die wahre *All-electron* Wellenfunktion  $|\Psi_n\rangle$  abgebildet werden:

$$|\Psi_n\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle. \quad (1.37)$$

Ist die Transformation  $\mathcal{T}$  bekannt, kann man physikalische Größen wie den Erwartungswert eines Operators  $A$ ,

$$\langle A \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T} | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (1.38)$$

oder auch die totale Energie, ausgedrückt durch Hilfswellenfunktionen, erhalten:

$$E[\Psi_n(r)] = E[\mathcal{T}\tilde{\Psi}_n(r)]. \quad (1.39)$$



Der Transformationsoperator  $\mathcal{T}$  stellt sich dabei als nur durch eine Summe lokaler atomzentrierter Beiträge  $T_R$  von der Identität verschieden heraus. Er soll Hilfswellenfunktion (ebene Wellen) im atomaren Bereich modifizieren, so daß sich eine korrekte Knotenstruktur ergibt:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R T_R. \quad (1.40)$$

Außerhalb eines bestimmten Augmentationsbereichs sind also Hilfs- und *All-electron*-Wellenfunktion identisch.

Die lokalen Terme  $\mathcal{T}_R$  werden durch sogenannte Pseudo- und *All-electron*-Partialwellen  $|\tilde{\Phi}_i\rangle$  bzw.  $|\Phi_i\rangle$  mit

$$|\Phi_i\rangle = (1 + \mathcal{T}_R)|\tilde{\Phi}_i\rangle \quad (1.41)$$

spezifiziert, wobei die  $|\tilde{\Phi}_i\rangle$  orthogonal zu den Kernzuständen sind und nur Valenzzustände beschreiben. Die  $|\Phi_i\rangle$  können z.B. Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung des isolierten Atoms sein. Beide Partialwellen sind wieder identisch außerhalb des Augmentationsbereichs.

Jede Wellenfunktion kann in ihre Pseudopartialwellen zerlegt werden:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\Phi}_i\rangle c_i, \quad (1.42)$$

analog für den *All-electron*-Fall, womit sich ergibt:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\Phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\Phi_i\rangle c_i, \quad (1.43)$$

mit den Koeffizienten  $c_i$ , die als Skalarprodukte  $c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$  dargestellt werden.

Von den Projektorfunktionen  $\langle \tilde{p}_i |$  gibt es genau eine für jede Hilfswellenfunktion. Sie sondieren den lokalen Bereich der  $|\tilde{\Psi}_n\rangle$  im atomaren Bereich. Mit der Bedingung  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}_j \rangle = \delta_{ij}$  ergibt sich

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\Phi_i\rangle - |\tilde{\Phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (1.44)$$

Die Transformation zwischen wahrer Valenzwellenfunktionen und fiktiver Hilfswellenfunktionen kann somit mittels drei Beiträgen dargestellt werden:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\Phi_i\rangle - |\tilde{\Phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_R (|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle). \quad (1.45)$$

Drei Größen treten dabei bei der Transformation auf:

Die *All-electron*-Partialwellen  $|\Phi_i\rangle$ , eine Hilfspartialwelle  $|\tilde{\Phi}_i\rangle$ , die außerhalb eines Augmentationsbereichs mit jeder *All-electron*-Partialwelle übereinstimmt und eine Projektorfunktion  $|\tilde{p}_i\rangle$  für jede Hilfspartialwelle im Augmentationsbereich die der Bedingung genügt:  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\Phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Auch die Kernzustände

$$|\Psi_c\rangle = |\tilde{\Psi}_c\rangle + |\Phi_c\rangle - |\tilde{\Phi}_c\rangle \quad (1.46)$$

werden ähnlich zu den Valenzzuständen in drei Beiträge aufgespalten: einer Hilfskernwellenfunktion  $|\tilde{\Psi}_c\rangle$ , identisch zur wahren Funktion außerhalb des Augmentationsbereichs, einer *All-electron*-Kernpartialwelle  $|\Phi_c\rangle$ , identisch dem *All-electron*-Kernzustand  $|\Psi_c\rangle$  und eine Hilfskernpartialwelle  $|\tilde{\Phi}_c\rangle$ , identisch dem Hilfskernzustand  $|\tilde{\Psi}_c\rangle$ . Hier werden keine Projektorfunktionen benötigt. In der *Frozen-core*-Näherung werden außerdem momentan noch die Kernzustände vom isolierten Atom verwendet.

Ebenso können z.B. Erwartungswerte von Operatoren wie der Operator der kinetischen Energie oder die totale Energie in drei Teile aufgeteilt werden.

Die Hilfswellenfunktion kann z.B. mit der Wellenfunktion des Pseudopotential-Ansatzes identifiziert werden, die *All-electron*-Funktion ist die volle Ein-Elektron-Kohn-Sham-Wellenfunktion. Dennoch zählt die PAW-Methode eher zu den *All-electron*-Methoden. Allerdings werden die Koeffizienten statt aus Wert und Ableitung am Sphärenradius allgemeiner aus der Projektoraugmentation bestimmt.

Wie auch schon bei den ultraweichen Pseudopotentialen wird auch hier die Normerhaltung nicht berücksichtigt. Eine ähnliche Ebene-Wellen-Konvergenz wie für ultraweiche Pseudopotentiale ist somit zu erwarten.

## 1.4 Spezielle Punkte

Für periodische Systeme werden Integrale im realen Raum über das unendlich ausgedehnte System mittels des Bloch-Theorems durch Integrale über die (endliche) erste Brillouinzone im reziproken Raum ersetzt. Bei Verwendung von periodischen Randbedingungen können die Funktionswerte des Integranden über eine endliche Zahl von  $\vec{k}$ -Punkten in der Brillouinzone aufsummiert werden.

Die Wahl eines genügend dichten Netzes ist entscheidend für die Konvergenz des Ergebnisses und ist dabei, neben der Konvergenz der ebenen Wellen (Gleichung (1.21)), eines der Hauptaugenmerke bei Konvergenztests.

Die Berechnung physikalischer Größen  $f(\vec{k})$  für jeden  $\vec{k}$ -Punkt durchzuführen ist in der Praxis zu aufwendig. Durch die Ausnutzung der Kristallsymmetrie, durch die oft mehrere Stützstellen miteinander verknüpft sind, braucht nur ein Repräsentant dieser verknüpften Punkte berücksichtigt zu werden. Er hat dann das Gewicht  $w_l$  der Anzahl der symmetrieäquivalenten Punkte  $l$ . Durch eine geeignete Wahl des Stützstellensatzes

erhält man im irreduziblen Teil einen verkleinerten Satz an Stützstellen, die sogenannten speziellen Punkte.

Ein Beispiel ist das Monkhorst-Pack- $\vec{k}$ -Punkte-Netz [Monk 76], bei dem in der Brillouinzone ein Netz von äquidistanten  $\vec{k}$ -Punkten parallel zu den reziproken Gittervektoren aufgespannt wird. Mit Parametern sind nun die Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte längs der reziproken Vektoren zu spezifizieren.



## Kapitel 2

# Gitterdynamik

Atome in einem Kristall führen bei jeder Temperatur Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition aus, sei es aufgrund der Nullpunktsschwingungen beim absoluten Nullpunkt oder wegen thermischer Fluktuationen bei endlicher Temperatur.

Entwickelt man die potentielle Energie eines Kristalls nach den Ionenauslenkungen und bricht nach dem quadratischen Term ab, spricht man von der harmonischen Näherung. Diese wird im ersten Teilabschnitt besprochen und die Grundgleichungen der Gitterdynamik hergeleitet.

Nimmt man nun höhere, anharmonische Terme der Entwicklung mit, können auch Wechselwirkung der Phononen untereinander beschrieben werden (Abschnitt 2.2). In führender Ordnung der Störungstheorie erhält man dabei Ausdrücke für Linienbreite und die Frequenzverschiebung eines Phonons oder die thermische Ausdehnung; Größen, welche alle von der Temperatur beeinflusst werden und vor allem im Experiment eine große Rolle spielen.

## 2.1 Gitterdynamik in harmonischer Näherung

Die Gitterdynamik in harmonischer Näherung beschreibt die Bewegung im Festkörper für kleine Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen.

Mit  $N$  Teilchen in der Einheitszelle lautet die Position des Atoms  $\kappa$ , mit  $\kappa = 1 \dots N$  innerhalb der  $l$ -ten primitiven Zelle:

$$\vec{R}_{\kappa l} = \vec{R}_{\kappa} + \vec{R}_l, \quad (2.1)$$

mit dem Vektor  $\vec{r}_l$  zum Ursprung der  $l$ -ten Zelle.

Die Verschiebung  $\vec{u}_{\kappa l}(t)$  eines Atoms ( $\kappa l$ ) aus der Gleichgewichtslage  $\vec{R}_{\kappa l}$  ist gegeben

durch:

$$\vec{r}_{\kappa l}(t) = \vec{R}_{\kappa l} + \vec{u}_{\kappa l}(t). \quad (2.2)$$

Mit der Masse  $m_\kappa$  und dem Impuls  $\vec{p}_{\kappa l}$  des Teilchens  $(\kappa l)$  kann die Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{\kappa l} \frac{\vec{p}_{\kappa l}^2}{2m_\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} V(\kappa l, \kappa' l') \quad (2.3)$$

mit dem Potential  $V(\kappa l, \kappa' l')$  beschrieben werden. Im Gleichgewicht nimmt dies einen konstanten Wert  $V_0$  an, der für die Dynamik nicht von Bedeutung ist. Wenn nun nur kleine Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen betrachtet werden, dann kann das Potential in  $\vec{u}_{\kappa l}$  entwickelt werden. Dabei werden Terme höher als zweiter Ordnung im Rahmen der harmonischen Näherung vernachlässigt:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\kappa l} m_\kappa \dot{\vec{u}}_{\kappa l}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} \vec{u}_{\kappa l} \Phi(\kappa l, \kappa' l') \vec{u}_{\kappa' l'}. \quad (2.4)$$

Der Term erster Ordnung verschwindet, wenn wie angenommen, die Teilchen um ihre Gleichgewichtslagen schwingen.

$\Phi(\kappa l, \kappa' l')$  im zweiten Term ist dabei eine Matrix zweiter Ableitungen des Potentials  $V(\kappa l, \kappa' l')$ , ausgewertet an den Gleichgewichtspositionen der Teilchen bezüglich der Richtungen  $\alpha$  bzw.  $\beta$ :

$$\Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') = - \frac{\partial^2 V(\kappa l, \kappa' l')}{\partial \vec{u}_\alpha \partial \vec{u}_\beta} \quad (2.5)$$

und stellt so eine Kraftkonstantenmatrix dar, mit den Kraftkonstanten  $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l')$ , die proportional der Kraft sind, die auf das Atom  $(\vec{l}\kappa)$  in  $\alpha$ -Richtung wirkt, wenn das Atom  $(\vec{l}'\kappa')$  in  $\beta$ -Richtung ausgelenkt wird.

Der Selbstterm  $\Phi(\kappa l, \kappa l)$  hingegen ist gegeben durch Newtons Gesetz der Bewegung gleich der Gegenbewegung:

$$\Phi(\kappa l, \kappa l) = - \sum_{(\kappa l) \neq (\kappa' l')} \Phi(\kappa l, \kappa' l') \quad (2.6)$$

und zeigt, daß bei Translation des Kristalls keine Kräfte auf die Atome wirken.

Die Bewegungsgleichung erhält man nun aus Gleichung (2.4):

$$m_\kappa \ddot{\vec{u}}_{\kappa l} = - \sum_{\kappa' l'} \Phi(\kappa l, \kappa' l') \vec{u}_{\kappa' l'}. \quad (2.7)$$

Aufgrund der Gitterperiodizität macht man folgenden Ansatz ebener Wellen mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Polarisationsvektor  $\vec{e}(\kappa|\vec{k}j)$  für die Lösung der Bewegungsgleichung 2.7:

$$\vec{u}(\kappa l|\vec{k}j) = (Nm_\kappa)^{-\frac{1}{2}} \vec{e}(\kappa|\vec{k}j) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_l \pm \omega_{\vec{k}j} t)}. \quad (2.8)$$

Für jedes  $\vec{k}$  gibt es  $3N$  verschiedene Schwingungsmoden bzw. Phononen, die durch verschiedene Polarisationsvektoren  $\vec{e}(\kappa|\vec{k}j)$  oder Frequenzen  $\omega_{\vec{k}j}$ , mit  $j = 1 \dots 3N$ , dargestellt werden.

Die allgemeine Verschiebung des Atoms  $(\kappa l)$  ist eine Überlagerung obiger Eigenlösungen  $\vec{u}(\kappa l|\vec{k}j)$

$$\vec{u}_{\kappa l} = \sum_{\vec{k}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\kappa}\omega_{\vec{k}j}}} Q_{\vec{k}j} \vec{e}(\kappa|\vec{k}j) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_l)} \quad (2.9)$$

mit den Normalkoordinaten  $Q_{\vec{k}j} = a_{\vec{k}j} e^{-i\omega_{\vec{k}j}t} + a_{-\vec{k}j}^{\dagger} e^{i\omega_{\vec{k}j}t}$ . Diese Transformation in Normalkoordinaten entkoppelt die Gitterschwingungen und die Quantisierung beschreibt die Phononen als wechselwirkungsfreie Kollektivanregungen des Gitters.

Die Polarisationsvektoren  $\vec{e}(\kappa|\vec{k}j)$  und Frequenzen  $\omega_{\vec{k}j}$  werden als Eigenvektoren und Eigenfrequenzen aus der Diagonalisierung der fouriertransformierten Kraftkonstantenmatrix  $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l')$ , multipliziert mit der Wurzel der Massen, der sogenannten dynamischen Matrix  $D(\kappa\kappa'|\vec{k})$ , erhalten:

$$D(\kappa\kappa'|\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{l'} - \vec{R}_l)}. \quad (2.10)$$

Diese ist eine hermitesche  $(3N \times 3N)$ -Matrix und ist in der D-Definition nach Maradudin et al. [Mara 71] angegeben.<sup>1</sup> Es ergeben sich  $3N$  Lösungen  $\omega_j^2(\vec{k})$  für jedes  $\vec{k}$  mit  $j = 1 \dots 3N$ , das die verschiedenen Phononenzweige bezeichnet. Aus der Hermitizität der Matrix folgt, daß die Eigenwerte  $\omega_j^2(\vec{k})$  reell sein müssen und somit  $\omega_j(\vec{k})$  rein reell oder rein imaginär ist. Im letzteren Fall ergibt sich eine Instabilität des Kristalls. Die Beziehung  $\omega = \omega_j(\vec{k})$  wird als Dispersionsrelation bezeichnet.

Die Eigenvektoren  $\vec{e}(\kappa|\vec{k}j)$ , die zu jeder der  $3N$  Eigenfrequenzen  $\omega_j^2(\vec{k})$  existieren, sind bis auf einen konstanten Faktor definiert, der so gewählt werden kann, daß diese der Orthonormalität- und Vollständigkeitsbedingung genügen:

$$\sum_{\kappa\alpha} \vec{e}_{\alpha}^*(\kappa|\vec{k}j) \cdot \vec{e}_{\alpha}(\kappa|\vec{k}j') = \delta_{jj'} \quad (2.11)$$

$$\sum_j \vec{e}_{\beta}^*(\kappa'|\vec{k}j) \cdot \vec{e}_{\alpha}(\kappa|\vec{k}j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}. \quad (2.12)$$

Aus Gleichung (2.10) folgt mit  $D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\vec{k}) = D_{\alpha\beta}^*(\kappa\kappa'|\vec{k})$  für die Eigenfrequenzen  $\omega_j^2(-\vec{k}) = \omega_j^2(\vec{k})$  und für die Eigenvektoren  $\vec{e}_{\alpha}^*(\kappa|-\vec{k}j) = \vec{e}_{\alpha}(\kappa|\vec{k}j)^2$ .

<sup>1</sup>Die C-Definition unterscheidet sich von der D-Definition durch einen Phasenfaktor:  $C(\kappa\kappa'|\vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\kappa}} D(\kappa\kappa'|\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\kappa'}} = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l') e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\kappa' l'} - \vec{R}_{\kappa l})}$ .

<sup>2</sup>Die Eigenvektoren, die sich in der C-Definition ergeben, unterscheiden sich von denen der D-

Wenn nun also die dynamische Matrix bekannt ist, kann das Auslenkungsmuster und die Frequenz jeder der  $3N$  Phononen berechnet werden. Davon geht bei drei Frequenzen für  $\vec{k} \rightarrow 0$  die Frequenz gegen Null. Diese drei Moden werden als akustische Moden bezeichnet, da alle Atome sich parallel und mit gleicher Amplitude bewegen. Die restlichen  $(3N-3)$  Moden, deren Frequenz für  $\vec{k} \rightarrow 0$  ungleich Null ist, werden als optische Moden bezeichnet.

Je nach Orientierung des Polarisationsvektors  $\vec{e}(\kappa|\vec{k}j)$  bezüglich der Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$  werden die Moden in longitudinal oder transversal eingeteilt.

Die berechneten Eigenvektoren können nun entsprechend nach Symmetriefunktionen dargestellt werden. Symmetrieoperationen, die den Wellenvektor invariant lassen, bilden eine Untergruppe zur Punktgruppe des Kristalls. Die dynamische Matrix und ihre Eigenvektoren sind Funktionen der Atompositionen und letztere können nun durch Symmetriekoordinaten dargestellt werden. Diese sind die Basisvektoren für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen dieser Untergruppe. Die Eigenvektoren der dynamischen Matrix, und damit gesamte Phononzweige, können nun als Linearkombination der Symmetriekoordinaten einer Darstellung geschrieben werden und werden so entsprechend ihrer Symmetrie gekennzeichnet. Die Symmetriekoordinaten werden nur auf Grundlage der Gruppentheorie berechnet. In dieser Arbeit wurde hierfür das Programm Unisoft [Unisoft 92] verwendet. Mit der Dimensionalität einer Darstellung kann man so auch auf die Entartung der Moden schließen.

Die auf diese Weise zu irreduziblen Darstellungen zugeordneten Eigenvektoren bzw. ihre zugehörigen Eigenfrequenzen lassen sich damit z.B. im Zonenzentrum bezüglich ihrer Raman- oder Infrarotaktivität klassifizieren.

In Ionenkristallen spielen die langreichweitigen Coulombkräfte die dominierende Rolle. Die Bewegung der Ionen ist im ionischen Kristall vom Erscheinen elektrischer Dipolmomente und Polarisierung des Mediums begleitet. Es ist also, anders als bei Vorherrschen nur kurzreichweitiger Kräfte, nötig, neben der lokalen Deformation auch ein makroskopisches elektrisches Feld zu berücksichtigen.

Die Kraftkonstanten  $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa, \vec{k})$  lassen sich in Coulomb- und Nicht-Coulombkräfte aufteilen:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa, \vec{k}) = \Phi_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa, \vec{k}) + \Phi_{\alpha\beta}^N(\kappa\kappa, \vec{k}).$$

Das Potential der ionischen Wechselwirkung ist ein Zentralpotential. Die schlecht kon-

---

Definition um einen Phasenfaktor:  $\vec{e}_{\alpha}^C(\kappa|\vec{k}j) = \vec{e}_{\alpha}^D(\kappa|\vec{k}j)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\kappa}}$ . Die Eigenfrequenzen sind in beiden Fällen die gleichen.



vergiehende langreichweitige Wechselwirkung wird mit dem Ewald-Summationsverfahren [Mara 71] durchgeführt und in eine Summe im realen und reziproken Raum aufgespalten.

Die Fouriertransformierte eines auf einem beliebigen Gitter definierten Zentralpotentials lautet in allgemeiner Form:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa', \vec{k}) = \sum_{\vec{G}} (\vec{k} + \vec{G})_{\alpha} (\vec{k} + \vec{G})_{\beta} V_{\kappa\kappa'}(\vec{k} + \vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_{\kappa'})] \quad (2.13)$$

mit der Lage  $\vec{x}(\kappa)$  des Ions in der Einheitszelle und dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$ . Angewendet auf die Fouriertransformierte des Coulombpotentials ergibt sich:

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa', \vec{k}) = \sum_{\vec{G}} (\vec{k} + \vec{G})_{\alpha} (\vec{k} + \vec{G})_{\beta} \left( \frac{4\pi}{v} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{(\vec{k} + \vec{G})^2} \right) \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_{\kappa'})]. \quad (2.14)$$

Die Coulombmatrix läßt sich dabei in eine reguläre Funktion  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$  und eine irreguläre Funktion  $C_{\alpha\beta}^{\text{irr}}$  von  $\vec{k}$  aufteilen. Letztere stellt einen makroskopischen Term dar,

$$C_{\alpha\beta}^{\text{irr}}(\kappa\kappa', \vec{k}) = \frac{4\pi}{v} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{\sqrt{M_{\kappa} M_{\kappa'}}} \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2}, \quad (2.15)$$

der den Einfluß des makroskopischen elektrischen Feldes  $\vec{E}^{\text{mak}}$  beschreibt [Mara 71]. Im Limes kleiner Wellenvektoren  $\vec{k} \rightarrow 0$  (für  $\vec{G} = 0$ ) nimmt dieser Ausdruck verschiedene Werte an, je nachdem, aus welcher Richtung man sich dem Zonenzentrum nähert.

Die Bewegungsgleichung (2.7) kann dann geschrieben werden:

$$\begin{aligned} m_{\kappa} \ddot{\vec{u}}_{\alpha\kappa l} &= - \left( \sum_{\beta\kappa' l'} C_{\alpha\beta}^N(\kappa\kappa', \vec{k}) + C_{\alpha\beta}^C(\kappa\kappa', \vec{k}) \right) \vec{u}_{\beta\kappa' l'} \\ &= - \left( \sum_{\beta\kappa' l'} C_{\alpha\beta}^N(\kappa\kappa', \vec{k}) + \tilde{C}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa', \vec{k}) \right) \vec{u}_{\beta\kappa' l'} + Z_{\kappa} \vec{E}_{\alpha}^{\text{mak}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Der irreguläre Term hat seinen Ursprung also im makroskopischen elektrischen Feld mit

$$E_{\alpha}^{\text{mak}} = -4\pi k_{\alpha} (\vec{k} \cdot \vec{P}) \frac{1}{k^2}, \quad (2.17)$$

mit der Polarisation

$$\vec{P}_{\alpha} = \frac{1}{v} \sum_{\kappa} Z_{\kappa} \vec{u}_{\alpha}(\kappa), \quad (2.18)$$

welches durch Schwingungen elektrischer Dipole entsteht. Das makroskopische Feld  $\vec{E}^{\text{mak}}$  ist also ein longitudinales Ionenfeld und liefert maximale Beiträge für longitudinale Moden ( $\vec{P} \parallel \vec{k}$ ) und erhöht so deren Energie und verschwindet für transversale

Moden ( $\vec{P} \perp \vec{k}$ ). Es existiert somit eine Diskontinuität der Dispersionskurven, die ihren Polarisationscharakter im Zonenzentrum ändern. Eine Möglichkeit, diese Aufspaltung der longitudinalen und transversalen Moden für isotrope Systeme zu charakterisieren, stellt die verallgemeinerte Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung dar [Mara 71]:

$$\prod_{j=1}^{3(N-1)} \left( \frac{\omega_j^{\text{LO}}}{\omega_j^{\text{TO}}} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}, \quad (2.19)$$

mit den Frequenzen  $\omega$  aus der diagonalisierten dynamischen Matrix und der statischen und hochfrequenten dielektrischen Konstante  $\epsilon_0$  bzw.  $\epsilon_\infty$ .

Das makroskopische elektrische Feld  $\vec{E}^{\text{mak}}$ , das also den nichtanalytischen Teil der Coulombwechselwirkung verursacht, ist definiert als das Feld aller Ionen, gemittelt über das Volumen einer Einheitszelle. Es ist nicht bestimmt von der unmittelbaren Umgebung eines Referenzions, dessen von lokalen Bedingungen bestimmte Beiträge vom Lorentzfeld  $E^{\text{Lor}}$  beschrieben werden.

Davon unterscheidet sich das effektive Feld, das auf ein Ion wirkt. Es ist gegeben durch das totale Feld  $E^{\text{tot}}$  abzüglich der Beiträge des betrachteten Ions und dem Lorentzfeld  $E^{\text{Lor}}$ . Felder, die von Ionen weit entfernt vom Referenzion herrühren, spielen hier keine Rolle. Auch variieren die Felder der weit entfernten Ionen nur langsam über das Volumen der Einheitszelle des Referenzions. Es besteht somit kein Unterschied zwischen Feldern weit entfernter Quellen an einem bestimmten Punkt der Einheitszelle und dem über eine Zelle gemittelten Wert [Mara 71].

## 2.2 Phonon-Phonon-Wechselwirkung

In der im vorhergehenden Abschnitt behandelten Theorie der Gitterschwingungen in harmonischer Näherung wird die Entwicklung der potentiellen Energie des Ions nach Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen nach dem quadratischen Term abgebrochen. Werden nun Terme höherer Ordnung berücksichtigt, ist eine Entkopplung der Schwingungen nicht mehr möglich, und die höheren Entwicklungen des Potentials beschreiben eine Wechselwirkung der Phononen. Die Berücksichtigung der anharmonischen Terme liefert Beiträge zur phononischen Selbstenergie. In führender Ordnung der Störungstheorie sind es drei Prozesse, die hierzu beitragen und im folgenden angesprochen werden:

(1) der Zweiphononen-Zerfallsprozeß, (2) die Kopplung an thermische Fluktuationen und (3) der Prozeß der thermischen Ausdehnung.

Eine Wechselwirkung verschiedener Phononen miteinander bedeutet, daß aus einem gegebenen Zustand  $(\vec{k}j)$  nach endlicher Zeit durch Mehrphononenprozesse Phononen verschwinden, z.B. in zwei andere zerfallen. Die Phononen besitzen dann somit eine endliche Lebensdauer. Zugleich ergeben höhere Terme einen Beitrag zur Phononenselbstenergie und bewirken so eine Verschiebung der Frequenz  $\omega_j(\vec{k})$  im Vergleich zur harmonischen.

Der erste in Gleichung (2.4) weggelassene Term dritter Ordnung lautet:

$$H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} \sum_{\kappa'' l''} \Phi(\kappa l, \kappa' l', \kappa'' l'') \vec{u}_{\kappa l} \vec{u}_{\kappa' l'} \vec{u}_{\kappa'' l''}. \quad (2.20)$$

Mit dem Ausdruck aus Gleichung (2.9) für die Auslenkungen  $\vec{u}$  erhält man für den Term dritter Ordnung [Made 72]:

$$H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\vec{k}j} \sum_{\vec{k}'j'} \sum_{\vec{k}''j''} \frac{\hbar^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}}} \frac{\Phi(\vec{k}j, \vec{k}'j', \vec{k}''j'')}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})\omega_{j'}(\vec{k}')\omega_{j''}(\vec{k}'')}} \Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'') \quad (2.21)$$

$$\times (a_{-\vec{k}j}^\dagger + a_{\vec{k}j})(a_{-\vec{k}'j'}^\dagger + a_{\vec{k}'j'})(a_{-\vec{k}''j''}^\dagger + a_{\vec{k}''j''})$$

und entsprechend für den Term vierter Ordnung:

$$H_4 = \frac{1}{4!} \sum_{\vec{k}j} \sum_{\vec{k}'j'} \sum_{\vec{k}''j''} \sum_{\vec{k}'''j'''} \frac{\hbar^2}{4N} \frac{\Phi(\vec{k}j, \vec{k}'j', \vec{k}''j'', \vec{k}'''j''')}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})\omega_{j'}(\vec{k}')\omega_{j''}(\vec{k}'')\omega_{j'''}(\vec{k}'''')}} \Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' + \vec{k}''') \quad (2.22)$$

$$\times (a_{-\vec{k}j}^\dagger + a_{\vec{k}j})(a_{-\vec{k}'j'}^\dagger + a_{\vec{k}'j'})(a_{-\vec{k}''j''}^\dagger + a_{\vec{k}''j''})(a_{-\vec{k}'''j'''}^\dagger + a_{\vec{k}'''j'''}).$$

Aus der Translationsinvarianz des Gitters ergibt sich in Gleichung (2.21) der Faktor  $\Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')$  bzw. entsprechend in Gleichung (2.22), für welchen gilt:  $\Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'') = 1$  für  $\vec{k} = \vec{G}$  und  $\Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'') = 0$  sonst [Made 72]. Er gewährleistet die Erhaltung des Quasiimpulses der beteiligten Phononen.

Ein Ausdruck für die Lebensdauer kann im Prinzip aus den Drei-Phononen-Prozessen, Gleichung (2.21), über die Zwei-Phononenzerfallsprozesse erhalten werden [Mara 62, Bilz 84]. Bei diesen Prozessen ändert sich die Zahl der Phononen also bei Absorption eines Phonons unter Bildung zweier neuer Phononen oder bei Absorption zweier Phononen unter Bildung eines anderen Phonons. Es ergeben sich so je zwei Grundprozesse zur Erzeugung und Vernichtung, bei denen jeder Prozeß durch das Quadrat des Übergangsmatrixelements multipliziert mit einer Delta-Funktion, die die Energieerhaltung gewährleistet, beschrieben wird, sowie durch den Faktor  $\Delta(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')$ . Die Quadrate der Matrixelemente unterscheiden sich dabei nur durch die Phononbesetzungszahlen  $n$ , mit  $n = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ . Die ersten zwei Teilprozesse der Phononvernichtung (unter Erzeugung zweier anderer Phononen) können dabei mit einem

Faktor  $(n_1 + 1)(n_2 + 1) - n_1 n_2 = n_1 + n_2 + 1$  zusammengefaßt werden, die anderen zwei Prozesse, bei denen ein Phonon erzeugt wird (bei Vernichtung von zwei anderen Phononen), mit dem Faktor  $n_1(n_2 + 1) - n_2(n_1 + 1) = n_1 - n_2$ , so daß sich die reziproke Lebensdauer  $\Gamma_{\vec{k}j}(\omega)$  ermitteln läßt als [Made 72]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{k}j}(\omega) = & \frac{\pi \hbar}{16N\omega_j(\vec{k})} \sum_{\vec{k}_1 j_1 \vec{k}_2 j_2} \frac{|\Phi(-\vec{k}j, \vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2)|^2}{\omega_{j_1}(\vec{k}_1) \omega_{j_2}(\vec{k}_2)} \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}) \\ & \times [(n_1 + n_2 + 1)(\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)) \\ & + (n_1 - n_2)(\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2))]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Zur Energie der Gitterschwingungen tragen dagegen insgesamt sowohl Drei- als auch Mehr-Phononenprozesse bei, also alle der drei anfangs erwähnten Prozesse. Aus der Brillouin-Wigner-Störungstheorie ändern sich die Eigenwerte eines Systems bei Eintreten einer Störung  $H_3$  nach:

$$\hbar\omega = E = E_n^0 + \langle n | H_3 | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H_3 | n \rangle|^2}{E - E_m^0} + \dots \quad (2.24)$$

Die Summe geht dabei über die vier erwähnten möglichen Prozesse. Um bei der Integration im unendlich ausgedehnten Medium den Pol bei  $E_n = E_m$  zu vermeiden, wird ein imaginärer Zusatzterm  $i\delta$  hinzugefügt, wobei später der Grenzfalle  $\delta \rightarrow 0$  gebildet wird. Insgesamt ergibt sich so aus Gleichung (2.24) ein Beitrag  $\Delta_{\vec{k}j}(\omega) - i\Gamma_{\vec{k}j}(\omega)$  zur Selbstenergie  $\Sigma_{\vec{k}j}(\omega)$ , mit der reziproken Lebensdauer  $\Gamma_{\vec{k}j}(\omega)$  aus Gleichung (2.23).

Zum Realteil  $\Delta_{\vec{k}j}(\omega)$  der Selbstenergie müssen nun auch noch Beiträge von Prozessen aus  $H_4$ , die die Teilchenzahl erhalten, addiert werden. Diese sind in Störungsrechnung erster Ordnung gegeben, enthalten also keinen Energienenner, und liefern somit keinen Beitrag zur Lebensdauer. Diese Prozesse beschreiben die Ankopplungen an thermische Fluktuationen. Mit der thermischen Ausdehnung  $\Delta^T$  ergibt sich somit für die reelle Frequenzverschiebung  $\Delta_{\vec{k}j}(\omega)$  nach [Made 72]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{k}j}(\omega) = & \frac{\hbar}{8N\omega_j(\vec{k})} \sum_{\vec{k}_1 j_1} \frac{\Phi(-\vec{k}j, \vec{k}_1 j_1, -\vec{k}_1 j_1)}{\omega_{j_1}(\vec{k}_1)} (2n_1 + 1) \\ & + \frac{\hbar}{16N\omega_j(\vec{k})} \sum_{\vec{k}_1 j_1 \vec{k}_2 j_2} \frac{|\Phi(-\vec{k}j, \vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2)|^2}{\omega_{j_1}(\vec{k}_1) \omega_{j_2}(\vec{k}_2)} \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}) \\ & \times \left\{ (n_1 + n_2 + 1) \left[ P\left(\frac{1}{\omega - \omega_1 - \omega_2}\right) - P\left(\frac{1}{\omega + \omega_1 + \omega_2}\right) \right] \right. \\ & \left. + (n_1 - n_2) \left[ P\left(\frac{1}{\omega + \omega_1 - \omega_2}\right) - P\left(\frac{1}{\omega - \omega_1 + \omega_2}\right) \right] \right\} + \Delta^T, \end{aligned} \quad (2.25)$$

mit dem Hauptwert  $P$  des Quotienten.

Durch die Berechnung der Beiträge der anharmonischen Terme  $H_3$  und  $H_4$  und der thermischen Ausdehnung erhält man also eine anharmonische Frequenzverschiebung um einen Betrag  $\Delta_{\vec{k}j}(\omega)$  im Vergleich zur harmonischen Frequenz  $\omega_j(\vec{k})$  als Realteil der Phononselbstenergie und eine reziproke Lebensdauer  $\Gamma_{\vec{k}j}(\omega)$  des Phonons aus dem Imaginärteil der Phononselbstenergie. Zu letzterer tragen nur die Phononenzerfallsprozesse bei, während zur Verschiebung alle drei erwähnten Prozesse einen Beitrag liefern.

Die z.B. in Neutronenstreuexperimenten gemessene Verschiebung der Phononfrequenzen im Vergleich zu harmonischen Frequenzen aus Rechnungen sollte bei Betrachtung absoluter Frequenzwerte Beachtung finden. Die reziproke Lebensdauer macht sich in einer mehr oder weniger starken Linienverbreiterung des gemessenen Phonons bemerkbar. Die intrinsische Linienbreite eines Phonons ist bei halber Höhe des Peaks („*FWHM: full width half maximum*“) mit  $2\Gamma_{\vec{k}j}(\omega)$  gegeben.

Da die Auslenkungen der Ionen größer für höhere Temperatur werden, erhält man bei tiefen Temperaturen die der harmonischen Näherung am nächsten kommenden Ergebnisse.

In der harmonischen Näherung tritt die Gitterkonstante nicht explizit auf. Die Gleichgewichtslagen der Ionen werden durch das Minimum der potentiellen Energie bestimmt. Aber implizit hängen sowohl diese Gleichgewichtslagen als auch die Kraftkonstanten  $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa l, \kappa' l')$  sehr wohl von der Gitterkonstante ab. Dies wird in der quasiharmonischen Näherung berücksichtigt, wenn auch schon in der harmonischen Näherung die Gleichgewichtslagen der Ionen als freie Parameter betrachtet werden.

Der dritte Beitrag zur Selbstenergie, der Prozeß der thermischen Ausdehnung, kann also in der Rechnung bedeutend einfacher als im Experiment, durch eine Vergrößerung der Gitterkonstante separat und unter Verwendung der harmonischen Terme untersucht werden. Eine Verkleinerung würde demzufolge dann Druckexperimenten entsprechen.

Mit der Berechnung der Volumenabhängigkeit der Frequenzen kann man parallel dazu ebenso eine Beschreibung der Volumenabhängigkeit der Bornschen effektiven Ladungen  $Z^*$  und der hochfrequenten dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$  erhalten. Die Effekte der thermischen Ausdehnung auf diese beiden Größen können so studiert werden. Dies wird für die kubischen Substanzen  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  getan.

Der Beitrag der thermischen Ausdehnung zur Selbstenergie kann dabei für kubische

Kristalle folgendermaßen formuliert werden [Lang 99]:

$$\Delta_{\vec{k}j}^T = -3\omega_j(\vec{k})\gamma_{\vec{k}j}\frac{\Delta a}{a}, \quad (2.26)$$

wobei hier  $\frac{\Delta a}{a}$  die relative Änderung der Gitterkonstante aufgrund von Nullpunkts- und thermischen Bewegungen meint und  $\gamma_{\vec{k}j}$  den Grüneisenparameter

$$\gamma_{\vec{k}j} = -\frac{d \ln \omega_j(\vec{k})}{d \ln V}, \quad (2.27)$$

der die Änderung der Frequenzen  $\omega_j(\vec{k})$  mit dem Volumen  $V$  beschreibt.

Da  $\frac{\Delta a}{a}$  ebenso wie auch die Frequenzverschiebung  $\Delta_{\vec{k}j}(\omega)$  einen Faktor  $2n + 1$  enthält ([Lang 99] bzw [Made 72]), sind für höhere Temperaturen alle drei erwähnten Prozesse linear in der Temperatur.

Die Ausdehnung mit der Temperatur ist nur eine Form von Verzerrung. Auch andere Formen von Verzerrungen rufen aufgrund resultierender Kraftkonstanten eine Frequenzverschiebung sowie eine Änderung anderer Größen wie der hochfrequenten dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$  hervor. Für  $\text{CaF}_2$  wird letzteres für verschiedene Verzerrungen untersucht.

## 2.3 Die *Frozen-phonon*-Methode

Einen sehr direkten Zugang zur Berechnung von Phononenfrequenzen stellt die *Frozen-phonon*-Methode dar.

Der Grundzustand des Elektronensystems wird zuerst für eine vorgegebene Anordnung der ruhenden Kerne mit den Kohn-Sham-Gleichungen (1.12), (1.15) und (1.16) selbstkonsistent gelöst. Für verschiedene Konfigurationen werden z.B. in statischer Relaxation mehrere Konfigurationen berechnet und so diejenige mit minimaler Energie gefunden.

Wie gesehen, braucht man erste und zweite Ableitung der Energie zur Berechnung der Gleichgewichts-Geometrie  $F = -\frac{\partial E}{\partial \vec{u}}$  bzw. zur Berechnung der Kraftkonstanten  $\Phi = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u} \partial \vec{u}'}$ . Die Basis hierfür ist das Hellmann-Feynman-Theorem [Feyn 39], welches besagt, daß die erste Ableitung der Eigenwerte  $E$  eines Hamiltonoperators  $H$ , die vom Parameter  $u$  abhängen, durch den Erwartungswert der Ableitung von  $H$  gegeben ist:

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{u}} = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \vec{u}} | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial v_{\text{eff}}}{\partial \vec{u}} | \Psi \rangle = F, \quad (2.28)$$

mit den Grundzustandseigenfunktionen  $\Psi$ . Die Kraft  $F$  läßt sich noch schreiben als das Integral über das Produkt von Dichte  $n(r) = \Psi^*\Psi$  und erster Ableitung des Potentials:

$$F = - \int \Psi^*\Psi \frac{\partial v_{\text{eff}}}{\partial \vec{u}} = - \int n(r) \frac{\partial v_{\text{eff}}}{\partial \vec{u}}. \quad (2.29)$$

Die Kraftkonstanten ergeben sich dann mit  $\Phi = -\frac{\partial F}{\partial \vec{u}'}$ , bzw. aus der zweiten Ableitung der Energie.

In der *Frozen-phonon*-Methode betrachtet man nun eine feste Eigenmode, die durch den Kristall propagiert. Die Ionenrümpfe schwingen im Schwingungsmuster dieser Eigenmode. Betrachtet man nun eine Momentaufnahme des durch das Phonon verzerrten Kristalls, so erhält man eine neue Kristallstruktur mit meist größerer Elementarzelle und geringerer Symmetrie als die unverzerrte Zelle.

In dieser „eingefrorenen“ Verzerrung berechnet man nun die Energie für verschiedene Auslenkungen  $\vec{u}$  und daraus die Kraftkonstanten:  $E(\vec{u}) = E_0 + \frac{1}{2}K\vec{u}^2 + \dots$ , mit der Energie  $E_0$  der unverzerrten Struktur. Aus  $K$  erhält man die gesuchte Phononfrequenz:  $\omega = \sqrt{K/\mu}$ , mit der reduzierten Masse  $\mu$ .

Der harmonische Anteil wird zur Reduktion numerischer Fehler aus mehreren Amplitudenauslenkungen extrahiert. Ein Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, mit den Auslenkungen auch anharmonische Terme zu erhalten. Allerdings sind in Berechnungen für Wellenvektoren außerhalb des Zonenzentrums Überzellen nötig, was sehr rechenaufwendig ist. Desweiteren kann man so in dieser Methode keine LO-TO-Aufspaltung erhalten.

## 2.4 Dichtefunktional-Störungstheorie

In der linearen Antwort-Theorie wird nun anstelle der Berechnung der Energie in der ausgelenkten Position des Atoms die erste Ableitung der Kraft bzw. die zweite Ableitung der Energie direkt analytisch berechnet. Mit Gleichung (2.29) als Ausgangspunkt ergibt sich:

$$-\frac{\partial F}{\partial u'} = \frac{\partial^2 E}{\partial u \partial u'} = \int n(r) \frac{\partial^2 v_{\text{eff}}}{\partial u \partial u'} + \int \frac{\partial n(r)}{\partial u'} \frac{\partial v_{\text{eff}}}{\partial u}. \quad (2.30)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite ergibt sich einfach mit der in der DFT-Rechnung berechneten elektronischen Grundzustandsdichte  $n = \Psi^*\Psi$ . Der zweite Summand beinhaltet die lineare Antwort der elektronischen Dichte  $n$  auf eine Störung  $u$ ,

z.B. die Auslenkung  $\vec{u}$  eines Ions, wie in Gleichung (2.9) gegeben:

$$\frac{\partial n}{\partial u} = \frac{\partial \Psi^*}{\partial u} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial u}. \quad (2.31)$$

Die Dichte ist dabei die Dichte der besetzten Zustände.

Als Spezialfall des  $(2n+1)$ -Theorems [Gonz 89] ergibt sich in Gleichung (2.30) die zweite Ableitung der Energie  $E$  bezüglich einer Störung aus Kenntnis der ersten Ableitung der Ladungsdichte  $n$ .

Gesucht ist also nun die erste Ableitung der Wellenfunktion nach der Störung  $\frac{\partial \Psi}{\partial u} \equiv \Psi_1$ , die, wie im folgenden alle gestörten Größen erster Ordnung, mit dem Index „1“ versehen werden soll. Ist  $\Psi_1$  bekannt, kann die analytische Ableitung in der Gleichgewichtsposition an jedem Wert von  $\vec{k}$  gebildet werden.

Eine Gitterauslenkung z.B. bewirkt eine kleine Störung des Potentials. Dies führt wiederum zu einer Störung der Dichte und der Energie. Dazu entwickelt man in Störungstheorie die auftauchenden Größen bezüglich eines Störparameters  $\lambda$

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (2.32)$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (2.33)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \quad (2.34)$$

In Störungstheorie erster Ordnung erhält man:

$$(H_0 - E_0)\Psi_1 = -(H_1 - E_1)\Psi_0. \quad (2.35)$$

Die Größe  $H_1$  erhält man aus der Ableitung des Potentials  $\frac{\partial v_{\text{eff}}}{\partial u}$ , die Energie  $E_1$  aus dem Hellmann-Feynman-Theorem. Die einzig unbekannte Größe ist somit  $\Psi_1$ .

Eine explizite Auswertung von  $\Psi_1 = -(H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0$  würde die Berücksichtigung des vollen Spektrums verlangen, also der besetzten wie unbesetzten Zustände  $n$  und  $m$ :  $|\Psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \frac{\langle \Psi_m^0 | H_1 - E_1 | \Psi_n^0 \rangle}{E_n - E_m}$ .

Deshalb löst man nun die rechte Seite von Gleichung (2.35) mit Hilfe von Projektoren und nützt dabei aus, daß die Dichte erster Ordnung nur von besetzten Zuständen abhängt. Mit  $E_1 = \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle$  läßt sich diese umschreiben zu  $(1 - |\Psi_0\rangle\langle \Psi_0|)H_1|\Psi_0\rangle = P_c H_1 |\Psi_0\rangle$ . Der Projektor auf die Valenzbandzustände ergibt sich dann aus  $P_v = 1 - P_c$ . Es treten somit lediglich Summationen über die Valenzbandzustände auf.

In dieser Weise erhält man anstelle der Kohn-Sham-Gleichung (1.15) die sogenannte Sternheimer-Gleichung:

$$(H + \alpha P_v - \epsilon_n)|\Psi_n^1\rangle = -P_c V_1 |\Psi_n^0\rangle, \quad (2.36)$$



mit einer Konstanten  $\alpha$ , so daß  $(H + \alpha P_v - \epsilon_n)$  nichtsingulär wird [Baro 01].

Zusammen mit

$$n^1(\vec{r}) = \sum_n \Psi_n^{1*}(\vec{r}) \Psi_n^0(\vec{r}) + \Psi_n^{0*}(\vec{r}) \Psi_n^1(\vec{r}) \quad (2.37)$$

und

$$v_{\text{eff}}^1(\vec{r}) = V_{\text{ext}}^1(\vec{r}) + \int d^3r' n^1(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}^1(\vec{r}) n^1(\vec{r}) \quad (2.38)$$

ergibt sich, analog zu den Kohn-Sham-Gleichungen (1.12) - (1.16) im ungestörten Fall, ein iterativ zu lösendes System. In der Praxis wird diese Gleichung mit iterativen Algorithmen, wie z.B. dem „*Conjugate-gradient*“-Algorithmus, gelöst.

## 2.5 Polare Materialien

Bisher wurde nur von Auslenkungen als Störung gesprochen, aber in polaren Materialien spielt der langreichweitige Charakter der Coulombwechselwirkung eine große Rolle, wie in Abschnitt 2.1 angesprochen.

Für longitudinal optische Phononen existiert im langwelligen Grenzfall ein homogenes, makroskopisches elektrisches Feld  $\mathcal{E}$  mit  $V_{\mathcal{E}} = -e\mathcal{E}r$ .

Ein allgemeiner Ausdruck für die totale Energie  $E_{\text{tot}}$  kann dann folgendermaßen formuliert werden:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}u\Phi u + \frac{1}{2}\mathcal{E}\epsilon_{\infty}\mathcal{E} - uZ^*\mathcal{E}. \quad (2.39)$$

Die zweite Ableitung der Energie nach den Auslenkungen ergibt also die Kraftkonstanten  $\Phi$ , die Ableitung nach dem elektrischen Feld führt zur hochfrequenten dielektrischen Konstante  $\epsilon_{\infty}$  und die Ableitung nach Auslenkung und nach elektrischem Feld ergibt die effektive Ladung  $Z^*$ . Die LO-TO-Aufspaltung, die sich z.B. mit Gleichung (2.19) charakterisieren läßt, sowie die effektiven Bornschen Ladungen werden hier also im Gegensatz zur *Frozen-phonon*-Methode automatisch erhalten. Als Nachteil erweist sich hier aber die aufwendigere Berechnung anharmonischer Terme.

## 2.6 Implementierungen

Für unsere Berechnungen wurden verschiedene *Ab-initio*-Dichtefunktional-Methoden eingesetzt. Mit dem WIEN97-Programm [Blah 90] wurde die FP-LAPW-Methode verwendet. Phononen werden dort mit der *Frozen-phonon*-Methode berechnet (vgl. Abschnitt 2.3). Pseudopotentialmethoden sind sowohl im ABINIT-Programm [Gonz 97],

als auch in VASP [Kres 96] implementiert. In ABINIT wurden normerhaltende Hartwigsen-Goedecker-Hutter Pseudopotentiale [Hart 98] (vgl. Abschnitt 1.3.1) und in VASP sowohl ultraweiche [Kres 94] als auch PAW-Pseudopotentiale [Kres 99] (vgl. Abschnitt 1.3.3) verwendet.

In ABINIT wurde nur LDA verwendet, in WIEN97 und VASP sowohl LDA als auch GGA.

Der Vergleich verschiedener Ansätze (*Frozen-phonon*- und Pseudopotential-Methode) wie auch verschiedener Näherungen erlaubt, die jeweils in den verschiedenen Methoden verankerten Fehler abzuschätzen und zu einem verlässlichen Resultat zu gelangen.

Desweiteren können z.B. die in den jeweiligen Phononenrechnungen erhaltenen Eigenfrequenzen direkt mit gemessenen Phononendispersionen aus dem Experiment verglichen werden, ein weiterer Test für die Qualität der Rechnungen.

Andererseits lassen sich auch mit Hilfe der Eigenvektoren Neutronstreuintensitäten  $S(\vec{Q}, \omega)$  berechnen, eine große, und in komplizierteren Systemen unerlässliche Hilfe bei der Zuordnung experimenteller Daten.

## Kapitel 3

# Neutronenstreuung

Inelastische Neutronenstreuung hat sich als hervorragende Methode zum Studium der mikroskopischen Struktur und dynamischer Vorgänge im Festkörper erwiesen. Der Grund hierfür liegt in den Eigenschaften des Neutrons und seiner Wechselwirkung mit Materie.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über das Prinzip der Neutronenstreuung sowie die Formulierung des Streuquerschnitts gegeben werden. Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Neutronenstreuexperimente wurden am Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Die für die inelastischen Messungen benutzten Instrumente werden vorgestellt.

### 3.1 Erzeugung von Neutronen

Das Institut Laue-Langevin<sup>1,2</sup> wurde 1967 in Grenoble durch die Zusammenarbeit von Louis Néel (1904-2000) und Heinz Maier-Leibnitz (1911-2000) als wissenschaftliche Kooperation zwischen Deutschland und Frankreich gegründet. Mitte der siebziger Jahre trat auch England als dritter gleichberechtigter Partner bei, später kamen weitere Partnerländer hinzu. Wissenschaftlern aus 30 Ländern stehen ca. 40 Instrumente zur Verfügung, an denen Meßzeit in Fachausschüssen verteilt wird. Die Forschung mit Neutronen deckt dabei ein weites Spektrum in z.B. Festkörper- und Materialwissenschaften, Magnetismus, Kern- und Elementarteilchenphysik, Chemie oder Biologie ab.

Der Neutronenreaktor operiert bei einer thermischen Leistung von ca. 58 MW und

---

<sup>1</sup>Max von Laue (1879 - 1960) demonstrierte die Diffraktion von Röntgenstrahlen in Kristallen und konnte so die Anordnung der Atome sichtbar machen.

<sup>2</sup>Paul Langevin (1879 - 1946) untersuchte die Moderation von schnellen Neutronen.

bietet den weltweit höchsten Neutronenfluß ( $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

Neutronen entstehen durch Kernfission im zentralen Brennelement (Gewicht 8.57 kg, Kerndurchmesser 40 cm), das mit 93%  $^{235}\text{U}$  angereichert ist. Das Brennelement ist von einem Schwerwassermoderator (300 K, Durchmesser 2.5 m) umgeben, wo die anfangs sehr schnellen Neutronen auf Zimmertemperatur abgekühlt werden. Der thermische Neutronenfluß hat ein Maximum in der Maxwellverteilung bei  $1.8 \text{ \AA}$ .

Neben den thermischen sind noch weitere Moderatoren für heiße und kalte Neutronen installiert. Die heiße Quelle (Graphit bei 2400 K Strahltemperatur) reichert Neutronen mit Wellenlänge kleiner als  $0.8 \text{ \AA}$  an, und zwei separate kalte Quellen (flüssiges Deuterium bei 25 K) verstärken den Neutronenfluß mit Wellenlängen größer als  $3 \text{ \AA}$ . Oberhalb des Reaktorbeckens befindet sich noch eine Quelle für ultrakalte Neutronen (Strahltemperatur  $1/1000 \text{ K}$  über dem absoluten Nullpunkt).

In der Reaktorwand führen schließlich ca. ein Dutzend Öffnungen die Neutronen über Neutronenleiter (das sind bis zu 120 m lange, evakuierte Glasrohre, ca. 20 cm hoch und 3–6 cm breit mit nickelbeschichteten Innenwänden) durch optische Totalreflektion fast verlustfrei zu den Instrumenten. Zusätzlich sind die Leiter leicht gekrümmt, so daß der Untergrund von schnellen Neutronen und  $\gamma$ -Strahlen, die im Kern entstehen, unterdrückt wird.

## 3.2 Prinzipien der Neutronenstreuung

Neutronen haben aufgrund ihrer elektrischen Neutralität eine große Eindringtiefe. Intrinsische Eigenschaften des zu untersuchenden Materials lassen sich so nichtdestruktiv und *in situ* feststellen. Die Wellenlänge thermischer Neutronen entspricht mit ca.  $0.1 \text{ nm}$  der Distanz zwischen Atomen und Molekülen in Festkörpern und Flüssigkeiten, deren strukturelle Eigenschaften somit studiert werden können.

Bei der Wechselwirkung mit einer Probe werden Neutronen gebeugt oder gestreut. Von ähnlich orientierten Ebenen im Kristall reflektierte Wellen geben charakteristische Diffraktionsmuster. Eine Serie von Peaks im Neutronenstreupektrum gibt Information über Position und Abstand der Atome. Neben der Struktur erhält man auch Aufschluß über die Bewegung der Atome und Moleküle durch den Austausch von Energie zwischen Neutron und Probe (inelastische Streuung).

Die Neutronen wechselwirken mit jedem Element (und Isotop) anders, so daß oft ein hoher Kontrast zwischen Elementen mit ähnlicher Masse herrscht, im Gegensatz z.B. zur Synchrotron-Strahlung, bei der die Streukraft der Elemente mit der Atomzahl zusammenhängt. Die Untersuchung einer Kombination von schweren und leichten Ele-

menten, wie beispielsweise des in dieser Arbeit betrachteten  $\text{LaF}_3$ , wird somit besser mit Neutronen durchgeführt.

### 3.2.1 Der Streuquerschnitt

Bei der Streuung von Neutronen kommt es stets zu einem Impulstransfer  $\vec{Q}$  zwischen ein- und ausfallender Welle  $\vec{k}_i$  bzw.  $\vec{k}_f$  und der Probe mit

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (3.1)$$

und einem Energietransfer

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar}{2m}(k_i^2 - k_f^2). \quad (3.2)$$

Ist der Energieübertrag null, wird von elastischer Streuung gesprochen, ansonsten von inelastischer.

Im inelastischen Streuexperiment wird also die Änderung der Richtung und Energie des Neutrons bestimmt. Dies wird beschrieben durch den doppelt differentiellen Streuquerschnitt, der die Zahl der Neutronen angibt, die mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  und Energie  $E_i$  in den festen Winkel  $d\Omega$  mit endlicher Energie ins Intervall  $E_f - (E_f + dE_f)$  gestreut werden. In Bornscher Näherung, d.h. in Störungstheorie niedrigster Ordnung, ist dieser gegeben durch

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} |\langle k_f \lambda_f | V | k_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}), \quad (3.3)$$

wobei  $\lambda_i, \lambda_f$  den Anfangs- und Endzustand der Probe beschreiben und  $p_{\lambda_i}$  einen statistischen Gewichtungsfaktor des Anfangszustands der Probe darstellt, der z.B. Temperaturfaktoren enthält. Der Vorfaktor  $\frac{k_f}{k_i}$  hat seinen Ursprung in der Normalisierung bezüglich des einfallenden Flusses und der Dichte des finalen Neutronenzustandes  $\rho_{k_f}(E_f) = \frac{mk_f}{\hbar^2}$ . Die  $\delta$ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung.

Spinpolarisationen von Kern und Neutron sollen dabei hier nicht berücksichtigt werden.

Wegen der Kurzreichweitigkeit des Wechselwirkungspotentials für die Kernkräfte (von einer Größenordnung fm) bezüglich der Wellenlänge des Neutrons (von einer Größenordnung Å) ist die Streuung isotrop und kann durch einen Skalar, die Streuamplitude  $b$ , beschrieben werden.

Das Fermi-Pseudopotential beschreibt in Bornscher Näherung solch isotrope Streuung,

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_l b_l \delta(\vec{r} - \vec{r}_l), \quad (3.4)$$

mit  $\vec{r}_l$  der Position des  $l$ -ten Kerns. Die kurzreichweitige Wechselwirkung wird also durch eine  $\delta$ -Funktion genähert.

Die Streuamplitude  $b_l$  ist von Element und Isotop abhängig und ist z.B. in Referenz [Sear 92] tabelliert.

Damit erhält man für den doppelt differentiellen Streuquerschnitt in Bornscher Näherung:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{l'} b_l b_{l'} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_l} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{l'}(t)} \rangle \quad (3.5)$$

mit  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ . Die Positionen  $\vec{r}_l$  der Atomkerne sind durch eine Gleichgewichtslage  $\vec{R}_l$  und eine Auslenkung  $\vec{u}_l$  gegeben, mit  $\vec{r}_l = \vec{R}_l + \vec{u}_l$ .

Unter Ausnutzung der Blochidentität, mit der Erwartungswerte von Exponentialfunktionen in Exponentialfunktionen von Erwartungswerten umgeschrieben werden können, können für harmonische Phononen die zeitunabhängigen Debye-Waller-Faktoren

$$W_l(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \langle [\vec{Q} \cdot \vec{u}(l)]^2 \rangle \quad (3.6)$$

extrahiert werden. Zur Herleitung des Neutronenstreuquerschnitts siehe z.B. die einschlägige Literatur oder [Stra 04].

Obige Exponentialfunktionen können nun in  $\langle [\vec{Q} \cdot \vec{u}_l]^m [\vec{Q} \cdot \vec{u}_{l'}(t)]^n \rangle$  entwickelt werden und liefert so elastische, Ein-, Zwei- und Mehr-Phononenbeiträge. Die Multiphononbeiträge steigen dabei mit zunehmender Temperatur und höherer Potenz  $m$  und  $n$  von  $\vec{Q}$ . Sie entsprechen gleichzeitiger Erzeugung oder Vernichtung von mehr als einem Phonon. Das Spektrum von Phononen höherer Ordnung ist weniger strukturiert als das Einphononspektrum und stellt so Untergrund dar, der die Intensitätsverteilung in den gemessenen Spektren beeinflusst.

Im Folgenden soll nur der Einphononenbeitrag weiter diskutiert werden.

Die thermischen Fluktuationen im Debye-Waller-Faktor führen zu unscharfen Atompositionen und zu reduzierten Streulängen. Über den Debye-Waller-Faktor  $\langle \vec{u}\vec{u}' \rangle$ , der den Bosefaktor beinhaltet, sieht man, daß für höhere Temperaturen dieser Effekt und die Fluktuationen umso größer sind.

Die Verschiebungen  $\vec{u}(\alpha, l)$  der Kerne  $l$  entlang der Richtungen  $\alpha$  sind gegeben

durch:

$$\vec{u}(\alpha, l) = \sum_{\vec{q}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_l\omega_{\vec{q}j}}} \vec{e}_{\vec{q}j}(\alpha, l) [a_{\vec{q}j} + a_{-\vec{q}j}^\dagger] \quad (3.7)$$

mit den Eigenvektoren  $\vec{e}$ , die der Vollständigkeit und Orthonormalität genügen (s. Gleichung 2.12) und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $a^\dagger$  und  $a$ . Im Gegensatz zu Gleichung (2.9) gilt diese Gleichung für die Verschiebung  $\vec{u}$  nicht nur für gittertranslationsinvariante Systeme. Mit  $\vec{e}_{\vec{q}j}(\alpha, l) = \vec{e}_\alpha(\kappa|\vec{q}j)e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_l}$  und unter Berücksichtigung, daß hier  $t = 0$  gilt, erhält man bei Betrachtung einer einatomigen Zelle Gleichung (2.9).

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2} \sum_{jkl} \frac{\overline{b_l b_{l'}}}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \frac{1}{\omega_j} e^{-W_l(\vec{Q}) - W_{l'}(\vec{Q})} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(l)) (\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(l')) e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})} \\ &\times [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der Querbalken deutet Mittelung über Verteilung von Isotopen (und Spins) an.

Im allgemeinen sind die Isotopen (oder Spinzustände) verschiedener Kerne nicht korreliert, so daß sich diese in eine Summe von zwei Beiträgen aufteilen lassen:

$$\overline{b_l b_{l'}} = |\overline{b_l}|^2 + \delta_{ll'} (|\overline{b}|^2 - |\overline{b_l}|^2). \quad (3.9)$$

Dementsprechend läßt sich auch der Streuquerschnitt als Summe zweier Beiträge darstellen, dem kohärenten bzw. inkohärenten Beitrag,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega dE_f} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2} \sum_{jk} \frac{1}{\omega_j} \frac{\overline{b_l^2} - \overline{b_l}^2}{m_l} e^{-2W_l(\vec{Q})} \left| \vec{Q} \cdot \vec{e}_j(l) \right|^2 \times \\ &\times [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)], \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega dE_f} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{\omega_j} \left| \sum_l \frac{\overline{b_l}}{\sqrt{m_l}} e^{-W_l(\vec{Q})} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(l)) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l} \right|^2 \times \\ &\times [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dies gilt für alle Systeme von Atomen. Für Kristalle gilt  $\vec{Q} = \vec{G} + \vec{q}$  mit  $\vec{q}$  aus der ersten Brillouinzone. Für  $\vec{Q} \perp \vec{e}$ , d.h. Moden mit Polarisation senkrecht zur Streuebene, wird kein Beitrag erhalten. Für longitudinale Phononen sollte der Übertrag  $\vec{q}$  möglichst parallel zu  $\vec{e}$  eingestellt werden, für transversale möglichst senkrecht.

Der kohärente Streuquerschnitt ist also abhängig von Korrelationen der Positionen der Kerne bei verschiedenen Zeiten, womit Interferenzeffekte von Wellen, gestreut an jedem Kern, verbunden sind. Die inkohärente Streuung hingegen hängt von der

Korrelation zwischen Positionen des gleichen Kerns bei verschiedenen Zeiten ab, involviert keine Interferenzeffekte und trägt nur zum Untergrund im Phononenspektrum bei. In isotypen- (bzw. Kernspin-) reinen Systemen verschwindet dann mit  $\overline{b_l^2} = \overline{b_l}^2$  der inkohärente Beitrag.

Wenn die harmonische Näherung nicht mehr gilt, hat das Signal anstelle der  $\delta$ -Funktion eine intrinsische Breite, die, neben der instrumentellen Breite, direkt mit der Lebensdauer der Anregung verknüpft ist.

### 3.2.2 Das Dreiachs-Spektrometer

Das Dreiachs-Spektrometer ist ein vielseitiges Instrument zur Messung der Neutronenstreuung in erster Linie an Einkristallen. Es wurde ursprünglich zur Messung kollektiver Anregung von Atomen, wie Phononen, oder ihrer magnetischen Momente, wie Magnonen, ausgelegt.

Der Name bezieht sich auf die drei Achsen des Monochromators, der Probe und des Analysatorkristalls, die alle unabhängig voneinander bewegt werden können. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Zeichnung des Dreiachs-Spektrometers IN1, das im Prinzip heiße Neutronen liefert und für hohe Energietransfers bei variablen Impulstransfer gedacht ist, und an dem viele der in dieser Arbeit gezeigten Daten gemessen wurden. Allerdings wurde in dieser Zeit das Instrument mit thermischen Neutronen betrieben.

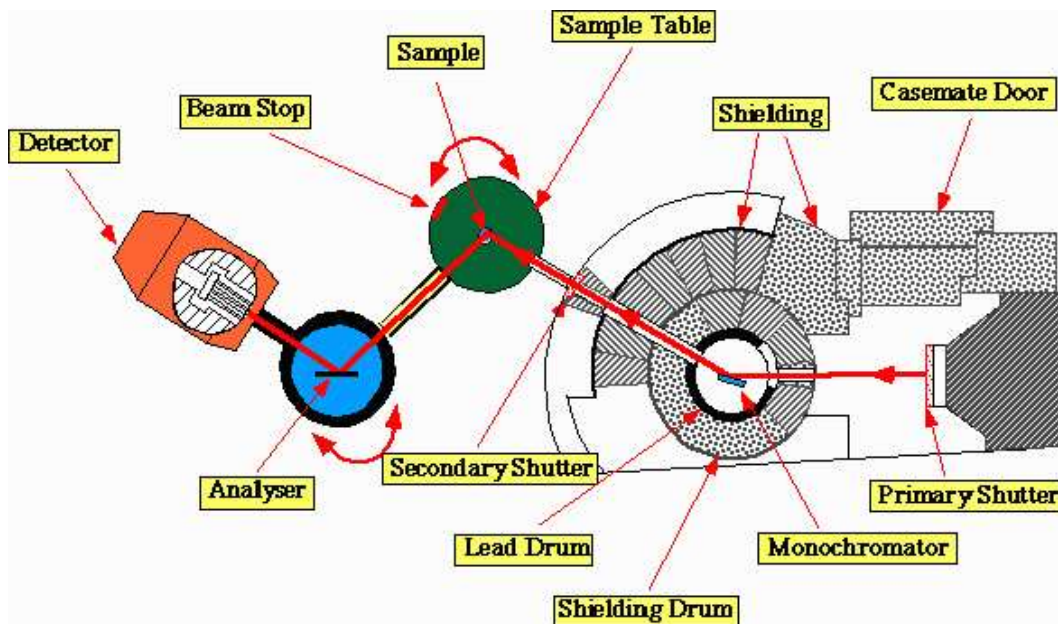


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Dreiachs-Spektrometers IN1. [YellowBo 03a]



Neutronen kommend aus einem Reaktorstrahlrohr oder Neutronenleiter haben eine breite Energieverteilung. Der Monochromatorkristall, der sich innerhalb der primären Abschirmung befindet, selektiert mittels Braggdiffraktion einen Strahl mit gewünschter Wellenlänge  $\lambda$  und damit Wellenvektor  $\vec{k}$  des einfallenden Neutronenstrahls aus:

$$2d \sin \theta = n\lambda_n, \quad (3.12)$$

mit dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Einfallswinkel  $\theta$ . Im allgemeinen sind im Strahl auch höhere Ordnungen ( $n > 1$ ) enthalten. Durch Drehen des Monochromators wird der Einfallswinkel  $\theta$  und so mit  $\lambda$  die Energie der Neutronen durchgestimmt. Die Neutronen treffen dann auf die Probe, die im Prinzip in alle Raumrichtungen strahlt.

In einer gegebenen Streurichtung ist der Analysatorkristall untergebracht. An dessen Netzebenen werden die Neutronen, die der Braggbedingung genügen, gestreut und im Detektor detektiert. Durch Drehen des Analysators kann man wieder die Wellenlänge der gestreuten Neutronen bestimmen. In der Praxis wird entweder  $k_i$  oder  $k_f$  festgehalten und so entweder Monochromator oder Analysator durchgestimmt.

Der auf die Probe einfallende Neutronenfluß wird mit einem sogenannten Monitor pro Anzahl einfallender Neutronen bestimmt. Ein weiterer Monitor befindet sich vor dem Analysator, um starke Braggdiffraktionspeaks zu detektieren, die spuriöse Signale im inelastischen Spektrum geben würden.

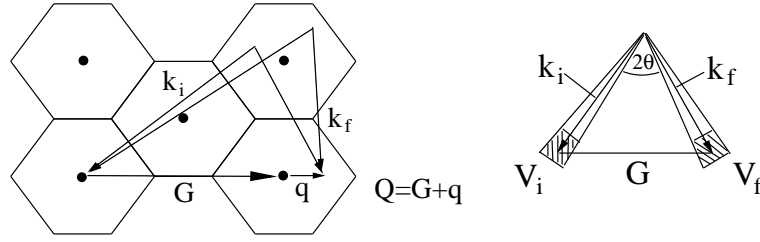
Im Streuprozess kann die Energie der Neutronen erhalten bleiben (elastische Streuung), oder es wird Energie verloren oder gewonnen, wie bei inelastischer Streuung. Dabei sind inelastische Intensitäten um mehrere Größenordnungen kleiner als elastische.

Energie und Impuls der einfallenden und inelastisch gestreuten Neutronen bestimmen den Übertrag aus Gleichung (3.1):

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q} + \vec{G}. \quad (3.13)$$

wobei  $\vec{q}$  wieder ein Phononwellenvektor aus der ersten Brillouinzone ist und  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor. Im linken Teil der Abbildung 3.2 ist die Streugeometrie für einen konstanten Q-scan und festem  $\vec{k}_f$ -Vektor veranschaulicht. An jedem Punkt des Energiescans wird das Streudreieck verändert, so daß  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  bei gleichem  $\vec{Q}$  schließen. In unseren Experimenten wurde stets  $\vec{k}_f$  unverändert gelassen und  $\vec{k}_i$  geändert, um den gewünschten Energietransfer zu ermöglichen. Schritt für Schritt werden so die Scans für je ein  $\vec{Q}$  und  $\omega$  aufgenommen.

Die Dreiachs-Spektrometrie ist dann die Methode der Wahl, wenn Anregungen an einem bestimmtem Punkt oder entlang einer Richtung im reziproken Raum gesucht werden.



**Abbildung 3.2:** Links: Streugeometrie für konstanten  $Q$ -scan und festes  $\vec{k}_f$  für ein longitudinales Phonon. Rechts: Verteilung der Neutronen um den Hauptwellenvektor  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  in die Volumina  $V_i$  und  $V_f$ .

Da der Neutronenfluß eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen für verschiedene Energien aufweist, wurden die Spektren auf je gleichen einfallenden Fluß pro Zeiteinheit normiert.

Die gemessene Intensität als Funktion von  $\vec{Q}$  und  $\omega$  ist hauptsächlich von zwei Faktoren bestimmt: Der Auflösung des Instruments und der dynamische Streufunktion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , die mit

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, \omega) \quad (3.14)$$

die Eigenschaften der Probe beschreibt. Anregungen wie harmonische Phononen ergeben eine scharf gepeakte Streufunktion, und  $S(\vec{Q}, \omega)$  ergibt die zugehörige Phonondispersion.

Die Auflösungsfunktion  $R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0)$  kann durch ein vier-dimensionales Ellipsoid angenähert werden, dessen Form durch die Faltung der Verteilungsfunktionen  $p_i(\vec{k}_i)$  und  $p_f(\vec{k}_f)$  gegeben ist, die die Durchlässigkeit des Monochromator- und Analysatorarms beschreiben [Dian 02, Coop 67]:

$$\int R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) d^3Q d\omega = \int p_i(\vec{k}_i) p_f(\vec{k}_f) d^3k_i d^3k_f = V_i V_f \quad (3.15)$$

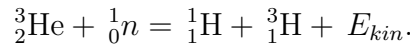
Die Verteilung der Neutronen um den Hauptwellenvektor  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  in die Volumina  $V_i$  und  $V_f$  ist im rechten Teil der Abbildung 3.2 angedeutet.

In der Näherung, daß die Auflösungsfunktion nur von  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$ , Kollimationswinkeln, Mosaikbreiten und der Streurichtung abhängen, kann für nichtfokussierende Monochromatorkristalle unter weiteren Näherungen folgende Beziehung erhalten werden:

$$V_i \propto k_i^3 \cot \theta_M, \quad (3.16)$$

mit dem Braggwinkel des Monochromators  $\theta_M$ . Die Auflösung ist in dieser Näherung abhängig von der Strahlkollimation und der Mosaikbreite des Monochromatorkristalls. Das heißt also, bessere Auflösung erreicht man auch mit geringerer Einfallenergie, was aber auch zu Beschränkung auf Energie- und geringerer Impulsüberträge führt. Für jeden erhaltenen Scan müssen die Spektren um die Auflösung korrigiert werden.

Wegen ihrer fehlenden elektrischen Ladung können Neutronen nur aufgrund nachfolgender Reaktionen, wie z.B. die Emission ionisierender Teilchen, gemessen werden. Nach dem Streuprozess werden die Neutronen z.B. in einem Heliumdetektor detektiert:



Die Reaktionsprodukte rechts haben genug kinetische Energie  $E_{kin} = 0.77 \text{ MeV}$ , um das Ionisationsgas im Detektor zu ionisieren.

Die Einkristallprobe muß relativ zum Neutronenstrahl durch Rotation um eine vertikale Achse und mit Hilfe zweier Goniometer mit senkrecht zueinander angeordneten horizontalen Achsen orientiert werden.

Da die Orientierung der Probe aufgrund von Braggreflexen erfolgt, muß berücksichtigt werden, daß allein aus Symmetriegründen der Streuquerschnitt an manchen Punkten im reziproken Raum keine Intensität liefern kann.

Die Auswertung der Dreiachsspektren ist dann einfach, wenn die einzelnen Signale gut getrennt in den Spektren auftauchen. Durch die instrumentelle Auflösung erhält man aber vielmehr meist komplizierte Strukturen mit überlappenden Banden. Im Folgenden soll nun kurz auf die Auswertungsmethode eingegangen werden.

### Auswertung der Spektren

Die Spektren aus den Dreiachsmessungen wurden mit dem Programm PkFit [PkFi 04] ausgewertet. Sie wurden dabei mit linearem Untergrund  $F_0$  und einer Serie von Funktionen  $I_{\vec{Q},\omega}(X)$  für die Anregungen angepaßt:  $I(X) = F_0 + I_{\vec{Q},\omega}(X)$ , wobei  $X$  die Scanvariable,  $I(X)$  die Zählrate im Detektor bei  $X$ ,  $\vec{Q}$  der Wellenvektor  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , und  $\omega$  die übertragene Energie des Neutrons ist, mit  $\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2)$ .

Für inelastische Anregungen wurde ein Fit mit einem gedämpften harmonischen Oszillator gewählt,

$$S_{\vec{Q},\omega}(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\omega/T)} \frac{1}{\pi} \frac{A}{W/2} \frac{W^2 C^2}{(\omega^2 - C^2) + \omega^2 W^2}, \quad (3.17)$$

für elastische ( $E = 0$ ) eine Lorentzform,

$$S_{\vec{Q},\omega}(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\omega/T)} \frac{1}{\pi} \frac{A}{W/2} \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - C}{W/2}\right)^2}, \quad (3.18)$$

wie jeweils in PkFit [PkFi 04] implementiert. Dabei ist T die Temperatur, C, W und A meinen die Peakposition, seine Halbwertsbreite (FWHM) und die integrierte Intensität.

Die beobachteten Peakformen sind im allgemeinen allerdings vom Effekt der instrumentellen Auflösung beeinflusst. Dieses kann berechnet werden als Faltung des erwarteten Profils mit der Auflösungsfunktion  $R_{\vec{Q},\omega}(X)$  des Instruments, die aus den Konfigurationsparametern des Spektrometers im Programmteil ResCal berechnet wird.

Die so implementierte Auflösungsfunktion ist gaussförmig und eindimensional in der Scanrichtung:

$$R_{\vec{Q},\omega}(X) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{GW/2} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{X}{GW/2} \right)^2 \right]. \quad (3.19)$$

GW ist die Breite (FWHM) und hängt von der Scanposition  $(\vec{Q}, \omega)$  ab. Die Breite der Auflösung wird aus Instrument- und Scanparametern berechnet.

Der beobachtete inelastischer Streubeitrag lautet dann somit:

$$I_{\vec{Q},\omega}(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\vec{Q},\omega}(X - X') R_{\vec{Q},\omega}(X') dX', \quad (3.20)$$

mit der Streufunktion  $S_{\vec{Q},\omega}(X - X')$ .

Die Auflösungsfunktion kann auf verschiedene Arten berechnet werden. Hier wurde die Cooper-Nathan Methode [Coop 67] verwendet, eine klassische Methode, die auf relativ einfachen Annahmen, wie gaussförmige Strahlverteilung und Kollimatorfunktionen, beruht. Die Popovici-Methode [Popo 75] dagegen berücksichtigt auch gekrümmte Monochromatoren, Analysatoren oder räumliche Strahlkollimationen.

Im allgemeinen ist die numerische Faltung der Auflösungsfunktion mit der Streufunktion aufwendig. Da aber die Auflösungsfunktion gaussförmig ist, ist es analytisch einfacher, z.B. nichtgaussche Streufunktionen durch eine Summe von Gaussfunktionen anzunähern.

Mit der Berechnung der Auflösungsfunktion erhält man im Programm schließlich eine Projektion des Auflösungsellipsoids, die zusammen mit der Steigung der Dispersion erschließen läßt, ob man sich in fokussierender Streugeometrie befindet. Das ist der Fall, wenn die lange Hauptachse des Auflösungsellipsoids parallel zur Steigung der Dispersion verläuft. Die Intensität des gemessenen Peaks wird stärker und seine Breite

geringer. Durch eine Monte-Carlo-Integration erhält man auch ein Phononprofil, das die Breite der Auflösung angibt. Die Fitprozedur ist eine nichtlineare least-square Methode, die die Summe der Quadrate der Differenzen berechneter und gemessener Werte minimiert.

Als numerische Ergebnisse erhält man die Peakposition, die Breite und die integrierte Intensität, sowie den Untergrund, der in unserem Fall stets ohne Steigung gewählt wurde, als auch ein Kriterium für die Güte des Fits.

Zur Beschreibung des Temperaturfaktors wurde der Bosefaktor als Multiplikationsfaktor mitberücksichtigt:

$$TE(\omega) = \frac{\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}. \quad (3.21)$$

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

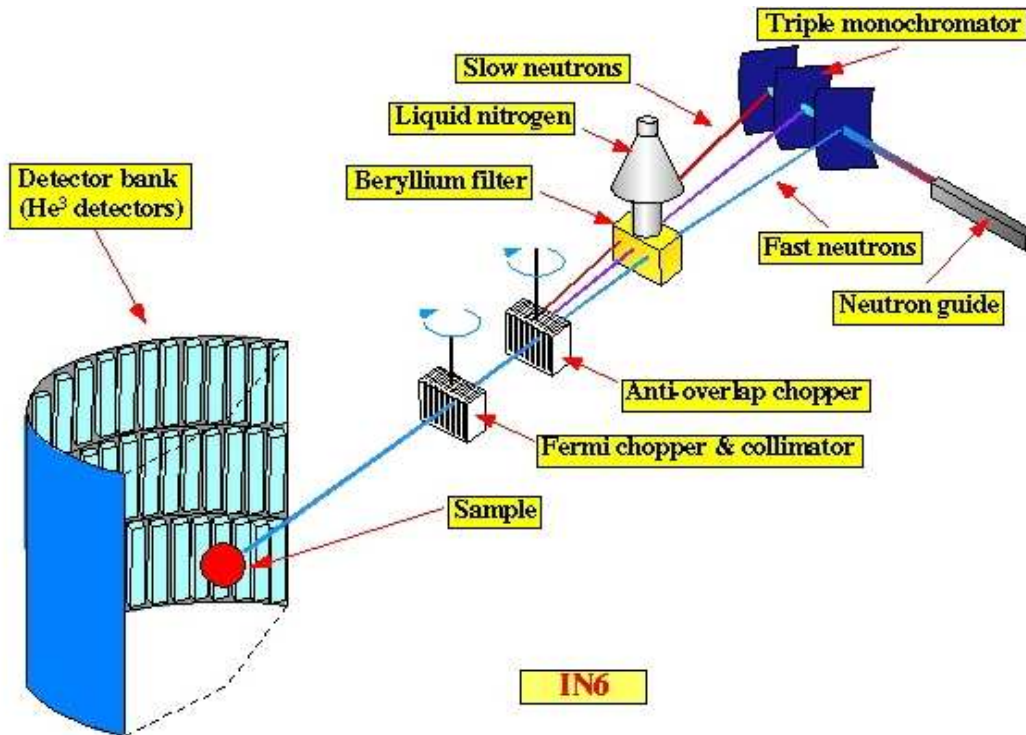
### 3.2.3 Das Flugzeit-Spektrometer

Das IN6 (s. Abbildung 3.3) ist ein zeitfokussierendes Flugzeitspektrometer, vorgesehen für quasielastische und inelastische Streuung, mit einfallender Wellenlänge im Bereich 4–6 Å und liefert somit kalte Neutronen.

Vom Neutronenleiter wird ein Strahl durch vertikal fokussierende Monochromator-kristalle (drei Graphitkristallblätter, die den Strahl auf Probenposition fokussieren) ausgewählt. Reflexion zweiter Ordnung wird durch einen Berylliumfilter, der auf Temperatur flüssigen Stickstoffs gekühlt wird, entfernt. Das räumliche Fokussieren senkt die Energieauflösung. Langsame Neutronen des Strahls erreichen die Probe mit einer maximalen Zeitdifferenz  $\Delta\tau = cL\Delta\lambda$  später als der schnelle Strahl, mit  $c = m/2\pi\hbar$  und  $L$  als Summe der Distanz Chopper–Probe und Probe–Detektor.

Die Zeitfokussierung wird durch Fermi-Chopper möglich gemacht. Das ist ein Rotor mit abwechselnd neutronturchlässigen und neutronabsorbierenden Schichten, der den Strahl pulst. Er rotiert mit Frequenz  $\nu$ , so daß der schnelle Strahl um ein Zeitintervall  $\Delta t = 2\Delta\theta/2\pi\nu$  später durchgeht. Die Choppergeschwindigkeit kann so eingeregelt werden, daß  $\Delta t = \Delta\tau$  ist. Um zu vermeiden, daß langsame Neutronen eines Pulses von schnellen des nächsten Pulses auf ihrem Weg zum Detektor überholt werden, wird ein Anti-overlap-Chopper, der mit niedrigerer Geschwindigkeit rotiert, vor dem Fermi-Chopper installiert.

Die Detektorbank besteht aus mehr als 300 elliptischen  $^3\text{He}$ -Detektoren, die einen Winkelbereich von  $10^\circ$  bis  $114^\circ$  überdecken und so eine sensitive Fläche auf  $3\text{ m}^2$  dar-



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN6. [YellowBo 03b]

stellen. Im Gegensatz zur Dreiachsen-Spektroskopie wird hier also ein großer  $(\vec{Q}, \omega)$ -Bereich auf einmal erfaßt. Bei Pulvermessungen wird somit über alle Richtungen von  $\vec{Q}$  gemittelt.

Die Flugzeitspektrometer eignen sich deswegen z.B. zur Messung der Zustandsdichte. Im inkohärenten Fall passiert die Streuung isotrop bei allen  $\vec{Q}$ . Für kohärente Streuer, wie dies z.B. in  $\text{CaF}_2$  der Fall ist, wird nun angenommen, daß bei Betrachtung eines genügend großen  $\vec{Q}$ -Bereichs der kohärente Streubeitrag durch den inkohärenten angenähert werden kann („inkohärente Näherung“). Durch einen Vergleich der gemessenen Zustandsdichten aus verschiedenen  $\vec{Q}$ -Bereichen kann dies überprüft werden.

Die Zustandsdichte, die man bei einer Messung am Flugzeitspektrometer jedoch erhält, ist eine Zustandsdichte, bei der jedes Element mit der jeweiligen Streulänge  $b_l$  gewichtet ist. Wären alle Streulängen  $b_l$  und alle Massen  $m_l$  gleich, würde man die gleiche Zustandsdichte wie aus theoretischen Berechnungen ohne Bezug auf Neutronstreuexperimente erhalten.

## Kapitel 4

# Fluoritstrukturen

In diesem Kapitel werden sowohl temperaturabhängige Messungen des Fluoritsystems  $\text{CaF}_2$  vorgestellt als auch theoretische *Ab-initio*-Rechnungen zu den Systemen  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$ . Dabei wird je nach einem kurzen Überblick über den Grundzustand und die statischen Eigenschaften auf die Dynamik eingegangen.

Mit dem Studium der Dynamik soll es erstens aus theoretischer Sicht gelingen, die Natur des perfekten Kristalls zu verstehen. Andererseits sollen die einzelnen berechneten anharmonischen Prozesse, wie z.B. die Volumenabhängigkeit, von der Gesamtheit der im Experiment auftretenden Prozesse diskriminiert und Licht auf die im Experiment auftretende Temperaturabhängigkeit geworfen werden.

Die Beziehung zwischen berechneten harmonischen und beobachteten und berechneten anharmonischen Eigenschaften wird diskutiert. Ein Überblick über einen Teil der Grundzustands- und volumenabhängigen Rechnungen sowie der Neutronenstreuergebnisse findet sich auch in [Schm 03b] und in [Schm 04b].

Verzerrungen, wie sie schon bei den anharmonischen Prozessen betrachtet wurden, beeinflussen optische Eigenschaften eines Materials stark. Resultate hierzu werden zum Abschluß der theoretischen Untersuchungen in  $\text{CaF}_2$  gegeben.

Um die theoretischen Ergebnisse zu  $\text{CaF}_2$  besser werten und einschätzen zu können, werden zum Vergleich ähnliche Rechnungen zu  $\text{BaF}_2$ , ebenfalls ein Ionenleiter, angestellt.

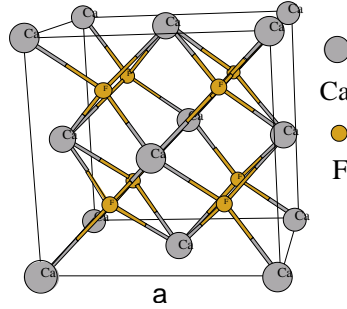
### 4.1 Temperaturabhängige Messungen zu $\text{CaF}_2$

Eines unserer Hauptinteressen beim Studium der Fluorite in dieser Arbeit liegt in der Temperaturabhängigkeit ihrer dynamischer Eigenschaften. In diesem Abschnitt wird nun nach kurzer Darstellung der verwendeten Probe und des experimentellen Aufbaus

auf die experimentellen Ergebnisse eingegangen. Dabei werden sowohl bei den erhaltenen Gitterkonstanten als auch bei der Phononendispersion theoretische Resultate als Vergleich herangezogen. Die Temperaturabhängigkeit wird sich neben einer Verschiebung der Phononfrequenzen auch in einer Verbreiterung der Moden zeigen.

#### 4.1.1 Die Struktur von $\text{CaF}_2$

Kalziumdifluorid ( $\text{CaF}_2$ ) kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Fluoritstruktur mit drei Atomen in der Elementarzelle. Das Kristallvolumen kann man sich aus Tetraedern und Oktaedern zusammengesetzt vorstellen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an den Ecken und  $\text{F}^-$ -Ionen in den Zentren der Tetraeder, siehe Abb. 4.1.



**Abbildung 4.1:** Kristallstruktur von  $\text{CaF}_2$ . Der dargestellte Würfel enthält vier Formeleinheiten; ein komplettes Oktaeder wird aufgespannt von den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf den Flächenmitten des Würfels, während die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen einer Würfecke mit je drei  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen angrenzender Flächenzentren einen Tetraeder bilden.

Das kubisch-flächenzentrierte Gitter wird im direkten Raum aufgespannt durch die Basisvektoren  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , mit

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(0, 1, 1)a, \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}(1, 0, 1)a, \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}(1, 1, 0)a$$

und der Gitterkonstanten  $a$ . Die Basisvektoren  $\vec{b}_i$  bilden das reziproke Gitter mit

$$\vec{b}_1 = (-1, 1, 1)\frac{2\pi}{a}, \quad \vec{b}_2 = (1, -1, 1)\frac{2\pi}{a}, \quad \vec{b}_3 = (1, 1, -1)\frac{2\pi}{a}.$$

Ein Zusammenhang zwischen den direkten und reziproken Gittervektoren ist gegeben durch  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  und  $\vec{b}_i = 2\pi\epsilon_{ijk}\frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$ , mit dem Levi-Civita Tensor  $\epsilon_{ijk}$ .

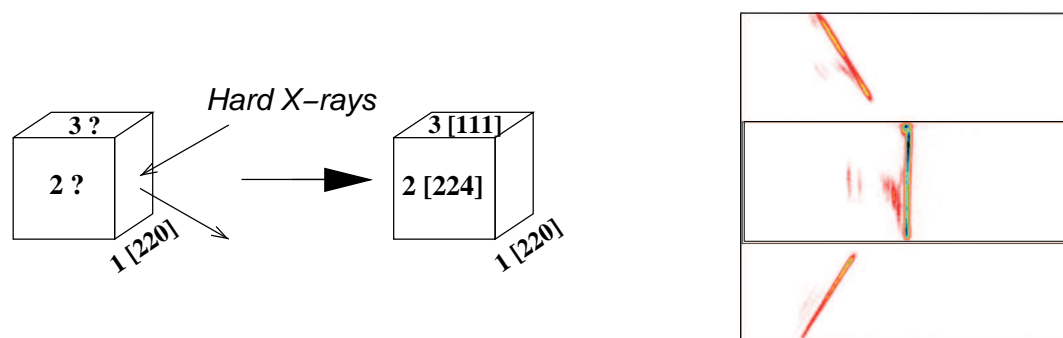


### 4.1.2 Probencharakterisierung und Probenpräparation

Die kohärenten inelastischen Neutronenstreuexperimente wurden am Instrument IN3 durchgeführt, spätere, ausführlichere Experimente, an den Instrumenten IN1 und IN8 des Hochfluß-Neutronenreaktors des Instituts Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich.

Die Firma Schott Lithotec aus Mainz stellte uns hierfür drei  $\text{CaF}_2$ -Kristalle gleicher Orientierung mit unterschiedlicher Defektkonzentration im ppm-Bereich zur Verfügung. Zur Unterscheidung waren die Kristalle mit den Nummern Nr. 31005 (von der Firma Schott als ein farbloser, nichtstreuender Kristall kategorisiert), Nr. 77001 (ein farbiger Kristall mit vermutlich Sauerstoffdefekten) und Nr. 105001 (ein diffus streuender Kristall, die diffuse Streuung wird vermutlich ebenfalls von Sauerstoff verursacht), bezeichnet. Die erwähnten Defekte sind aber sicherlich in zu geringer Konzentration vorhanden, um unsere Messungen zu beeinflussen. Die Größe der (reinen)  $\text{CaF}_2$ -Einkristalle betrug ca.  $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ , s. Abbildung 4.4. Jeweils angegeben war die (220)-Ebene der Kristalle.

Um nun die Orientierung der anderen beiden Ebenen festzustellen, wurde der Kristall mit harten Röntgenstrahlen am Institut Laue-Langevin orientiert.

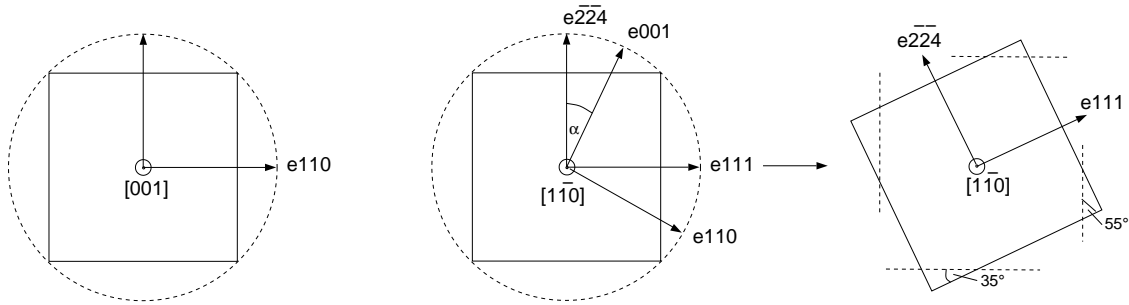


**Abbildung 4.2:**  $\text{CaF}_2$ : Orientierung des Kristalls. Die jeweiligen Flächen wurden mit harten Röntgenstrahlen bestrahlt und so die Netzebenen bestimmt. Rechts ist exemplarisch das Streubild des [220]-Reflexes dargestellt (Mitte des rechten Teilbildes).

Zuerst wurde der Kristall mit der Nummer 31005 untersucht. Zur Verifikation der gekennzeichneten Fläche als Ebene (220) wurde diese Fläche mit Röntgenstrahlung mit einer Spannung von 300 kV bestrahlt. Schematisch ist dies in Abb. 4.2 dargestellt. Eingezeichnet sind der ein- und ausfallende Strahl. Der Braggreflex konnte mit einem Braggwinkel von  $1.187^\circ$  bei einer Energie von 155 keV detektiert werden. Es ergab

sich ein Ebenenabstand  $d(hkl) = 1.93 \text{ \AA}$ .  $\text{CaF}_2$  kristallisiert in fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 5.463 \text{ \AA}$  [Wyck 63], womit diese Ebene als (220)-Ebene verifiziert werden konnte. Die Ebene 2 wurde mit einer Energie von ca. 260 keV und einem Netzebenenabstand von  $1.11 \text{ \AA}$  als eine (224)-Ebene festgestellt, die dritte unbekannte Ebene mit einer Energie von 92 keV und einem Netzebenenabstand von  $3.089 \text{ \AA}$  als (111)-Ebene. (Bei diesem Reflex waren auch deutlich die Reflexe höherer Ordnungen zu sehen.) Alle drei Kristalle wiesen die gleiche Orientierung auf.

In inelastischen Neutronenstreuuntersuchungen möchte man im allgemeinen die Hauptsymmetrierichtungen der Kristalle untersuchen. Dazu sollten die Richtungen [110] und [001] in einer Ebene liegen, welche dann später als Streuebene gewählt wird. Benennt man die [110]-Richtung um in  $[1\bar{1}0]$  (und [224] in  $[\bar{2}\bar{2}4]$ ) und dreht die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in die Vertikale, so erhält man die gewünschte Streuebene, die mit der [111], [110] und [001]-Richtung alle drei Hauptsymmetrierichtungen enthält. Dies ist im mittleren Teil von Abbildung 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3:**  $\text{CaF}_2$ : Schematische Darstellung zur Orientierung und Beschneidung des Einkristalls. Links und Mitte: Einstellen der gewünschten Streuebene; rechts: Abschneiden der Ecken.

Das heißt, daß zwar Moden mit der Polarisierung senkrecht zur  $(1\bar{1}0)$ -Ebene in dieser Streugeometrie nicht sichtbar sind, wohl aber alle anderen Moden in den drei Hauptsymmetrierichtungen. Um jene zu untersuchen, müßte man z.B. den [001]-Vektor in die Vertikale drehen und so die  $[1\bar{1}0]$ -[111]-Ebene als Streuebene wählen. Dies ist im linken Abschnitt der Abbildung 4.3 veranschaulicht. Dort ist die [110]-Richtung noch um den Winkel  $\alpha$  gedreht, der sich zwischen  $[\bar{2}\bar{2}4]$  und [001] zu  $\cos \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}$  und  $\alpha = 35.26^\circ$  ergibt.

Um beide Orientierungen im nur begrenzten Ofenvolumen zu ermöglichen, das einen maximalen Probendurchmesser von 49 mm erlaubt, wurde der Kristall an den Ecken

unter den Winkeln  $35^\circ$  (um eine Auflagefläche in der zu  $[110]$  senkrechten Polarisation zu erhalten) an der  $(001)$ -Ebene und  $55^\circ$  an der dazu senkrechten Ebene geschnitten (rechtes Teilbild der Abbildung 4.3). Aus Zeitgründen wurden aber Messungen in dieser Geometrie nicht vorgenommen.

Als Probenhalter wurden Niobummantelungen wegen der Beständigkeit auch bei hohen Temperaturen (Schmelztemperatur  $T_m = 2477^\circ\text{C}$ ) gewählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 links zu sehen. Da die Niobfolie als nichtkristallin anzusehen ist, trägt Niob nur zur Untergrundstrahlung bei.



**Abbildung 4.4:**  $\text{CaF}_2$ : Rechts ist ein unbehandelter Einkristall zu sehen, mit Nummer und Orientierung wie von Firma Schott angegeben und den nach unserer Orientierung gefundenen Flächenbezeichnungen, links ein orientierter und geschnittener Kristall im Niob-Probenhalter. Die Ausrichtung der beiden Kristalle ist nicht die gleiche. Die Orientierung des linken Kristalls ist in Abbildung 4.3 näher erläutert.

### 4.1.3 Experimenteller Aufbau

Die Probe wurde nun, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, mit der  $[110]$ - $[001]$ -Ebene parallel zur Richtung des einfallenden Neutronenstrahls in einem Ofen befestigt und je auf 300, 673, 873, 1073 und 1273 K aufgeheizt bzw. in einem Kryostat auf 10 K abgekühlt. Die mit der nun in den Richtungen  $[110]$  ( $\Sigma$ ) und  $[001]$  ( $\Delta$ ) festgelegten Streuebene resultierenden Meßdaten werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

Für den experimentellen Ablauf der Zimmertemperatur- und Hochtemperaturmessungen am IN3 wurde ein Cu(111)-Monochromator und ein horizontal gekrümmter PG(002)-Analysator benutzt. Gemessen wurde mit offener Kollimation.

Die Messungen am IN1 wurden mit einem Cu(220)-Monochromator und einem Cu(200)-Analysator mit einer Kollimation 25'-60'-60'-60' durchgeführt. Für eine verfeinerte Bestimmung einiger Zimmertemperaturdaten wurde mit einer engeren Kollimation von 25'-30'-30'-30' gemessen. Die Spektren wurden mit konstantem  $\vec{Q}$  und festem  $k_f$  mit  $k_f = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  an IN3 und  $k_f = 5.0 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $k_f = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$  an IN1 aufgenommen. Die berechnete instrumentelle Auflösung an IN1 variierte zwischen ca. 3.5 und 5.2 meV für verschiedene Energie- und Impulsüberträge.

An IN3 ergab sich eine Energieauflösung von 3.3 meV ( $\approx 3/4$  THz).

Für das Experiment an IN8 wurde ein Cu(200)-Monochromator und ein Cu(111)-Analysator benutzt. Gemessen wurde mit einer Kollimation von 30'-30'-30'-30'. Scans wurden mit konstantem  $\vec{Q}$  und festem  $k_f = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$  sowie mit einem Graphitfilter aufgenommen, um höhere Ordnungen der an der Probe gestreuten Strahlung zu reduzieren. Aus der Vanadiummessung ergab sich hier ein Energie-Offset von 0.1 meV und aus der Linienbreite eine Auflösung von 1.2 meV.

Ein Vorteil des Instruments IN3 besteht in einem im Vergleich zu IN1 sehr niedrigen Untergrund, es bietet allerdings im Gegensatz zu IN1 oder IN8 einen geringeren Fluß.

Bei der Orientierung des Kristalls wurde an allen Instrumenten eine geringe Abweichung der Kristallachsen voneinander bei Drehung der Probe um  $90^\circ$  beobachtet. Dies könnte allerdings seine Ursache in einem durch den Wachstumsprozeß des Kristalls intrinsisch eingebauten Fehler haben, vielleicht aber auch in einer Fehljustierung des Instruments.

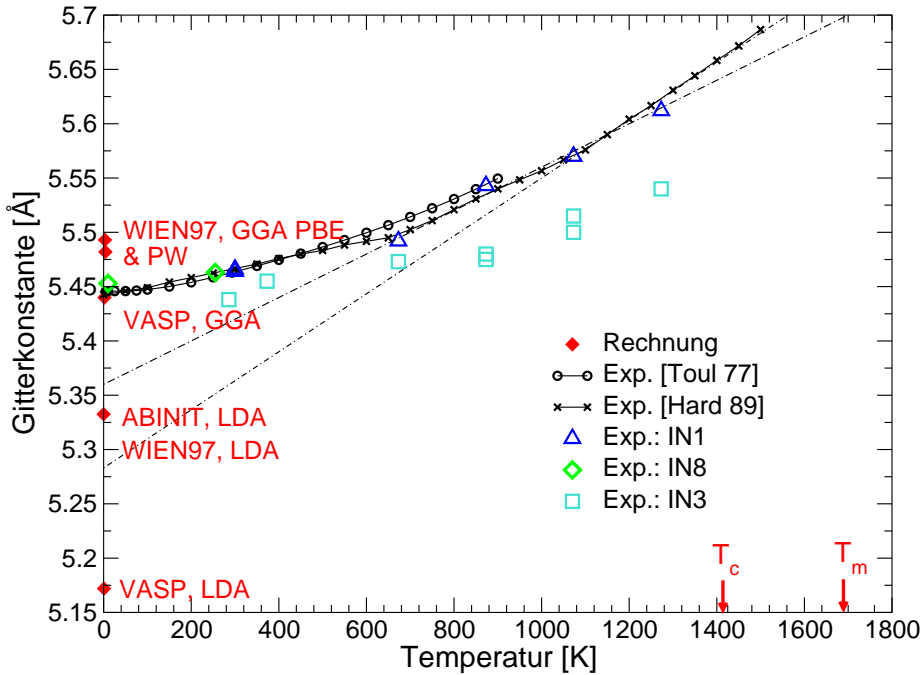
## Ergebnisse zu den temperaturabhängigen Messungen an $\text{CaF}_2$

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse zu den temperaturabhängigen Messungen an  $\text{CaF}_2$  dargestellt. Teilweise erfolgt dabei als Vorgriff ein Vergleich mit theoretischen *Ab-initio*-Ergebnissen. Für eine detailliertere Darstellung der theoretischen Rechnungen sei auf § 4.2 verwiesen.

#### 4.1.4 Theoretische und experimentelle Gitterkonstanten

Mit der Justierung des Kristalls erfolgt auch eine im Vergleich zu Diffraktionsexperimenten allerdings sehr ungenaue Messung der Gitterkonstanten der Probe bei der jeweiligen Probenumgebung, also zum Beispiel bei bestimmter Temperatur.

In Abbildung 4.5 sind die von uns an den Instrumenten IN3, IN1 und IN8 gemessenen Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit gerechneten *Ab-initio*-Werten und mit Literaturwerten dargestellt.



**Abbildung 4.5:**  $\text{CaF}_2$ : Vergleich gemessener (IN1, IN3 und IN8) und gerechneter Gitterkonstanten mit experimentellen Literaturwerten. Dabei bezeichnet  $T_c \approx 1420 \text{ K}$  die Übergangstemperatur zum ionenleitenden Zustand und  $T_m = 1690 \text{ K}$  die Schmelztemperatur. Mit eingetragen sind die Extrapolationen der Gitterkonstante zum harmonischen Wert.

Wie man auf den ersten Blick sieht, streuen die theoretischen Werte aus verschiedenen Programmpaketen um die experimentellen, welche sich aus Werten aus den Experimenten an IN1, IN3 und IN8 und aus Literaturwerten zusammensetzen. Dabei scheinen die Resultate aus der IN1- und IN8-Messung mehr den Literaturwerten und einander zu entsprechen, während die IN3-Resultate eine etwas größere Abweichung aufweisen, was eventuell an einer mechanische Ungenauigkeit des Instruments liegen könnte.

Mit eingetragen ist die Temperatur  $T_c \approx 1420 \text{ K}$  [Boyc 79], bei der der Übergang

zum ionenleitenden Zustand stattfindet (der einen kontinuierlichen Übergang darstellt), und die Schmelztemperatur bei  $T_m = 1690$  K [Boyc 79, Nayl 45]. Die gestrichelte Linie stellen eine Extrapolation zur harmonischen Gitterkonstanten dar, je für den oberen und mittleren Bereich der Kurve. Dabei wurde der oberste Bereich ab ca. 1150 K nicht mit einbezogen, da der Übergang zum ionenleitenden Zustand mit Defektbildung sowohl durch Sauerstoffkontaminierung durch Heizen der Probe als auch durch Leerstellenbildung verbunden ist [Ober 80], was auch die Gitterkonstante beeinflussen und Messungen unsicher machen könnte. So deuten Messungen der linearen thermischen Expansion [Robe 86] einen etwas steileren Verlauf für höhere Temperaturen (ab ca. 1200–1300 K) an als hier angezeigt.

Die so durch Extrapolation erhaltenen Werte von ungefähr  $5.28 \text{ \AA}$  und  $5.36 \text{ \AA}$  sollten den Bereich der harmonischen Gitterkonstante darstellen. Die (relativ große) Abweichung von  $0.1 \text{ \AA}$  der extrapolierten harmonischen Gitterkonstante von der Konstante bei 0 oder 10 K sollte allein dem Effekt der in den Rechnungen nicht berücksichtigten Nullpunktsschwingungen zuzuschreiben sein.

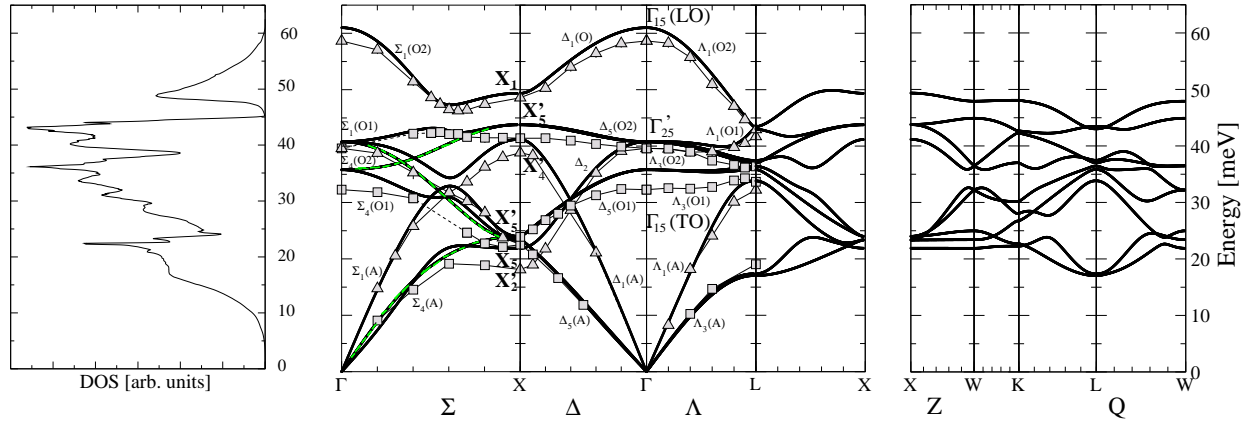
Für eine tiefergehende Diskussion und Zusammenstellung der theoretischen Ergebnisse sei auf Tabelle 4.1 und den zugehörigen Text in § 4.2.2 verwiesen.

### 4.1.5 Phonondispersionskurven

Mit drei Atomen in der Elementarzelle sind in  $\text{CaF}_2$  bis zu neun Phononenzweige zu erwarten, je sechs entlang der [001]- und [111]-Richtung aufgrund der Entartung der transversalen Zweige. In der [110]-Richtung gibt es keine Entartung. Die Orientierung des Kristalls (s. Abschnitt 4.1.2) machte die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene zur Streuebene, was die Beobachtung aller Phononzweige längs der Hauptsymmetrierichtungen [001] ( $\Delta$ ), [111] ( $\Lambda$ ) und [110] ( $\Sigma$ ) erlaubte, außer dreier Zweige in  $\Sigma$ -Richtung mit Polarisationsvektoren senkrecht zur Streuebene. Die Zimmertemperaturdaten sind in Figur 4.6 im mittleren Bildabschnitt zusammen mit Ergebnissen der *Ab-initio*-Rechnung gezeigt.

Unsere Meßergebnisse stimmen gut mit den Streudaten von Elcombe et al. [Elco 70] überein, welche allerdings nicht nur recht unvollständig im Bereich höherer Energien sind, sondern auch beträchtliche Fehlerbalken aufweisen.

Die begleitend zu den Messungen durchgeführten *Ab-initio*-Rechnungen, s. § 4.2, halfen aufgrund ihrer Verlässlichkeit bei der Zuordnung der Symmetrien zu den verschiedenen Phononenzweigen. Ebenso dienten sie der Analyse, in welchem Ausmaß die Fluor-Ionen an den verschiedenen Schwingungen teilnehmen. Da Phononen mit gleicher Wellenzahl für Impulsüberträge aus verschiedenen Brillouin-zonen beobachtet



**Abbildung 4.6:**  $\text{CaF}_2$ : Mitte und rechts: Phononendispersionskurven aus inelastischer Neutronenstreuung (Datenpunkte mit dünnen verbindenden Linien) bei Zimmertemperatur und aus *Ab-initio*-Theorie (Linien). Dreiecke beziehen sich auf longitudinale, Quadrate auf transversale Polarisation. Die drei heller gezeichneten Zweige zeigen Moden, die nicht sichtbar in der Streugeometrie des Experiments sind. Mit eingetragen sind die Bezeichnungen der jeweiligen Moden an  $\Gamma$ - und X-Punkt. Links: Phononenzustandsdichte aus *Ab-initio*-Theorie.

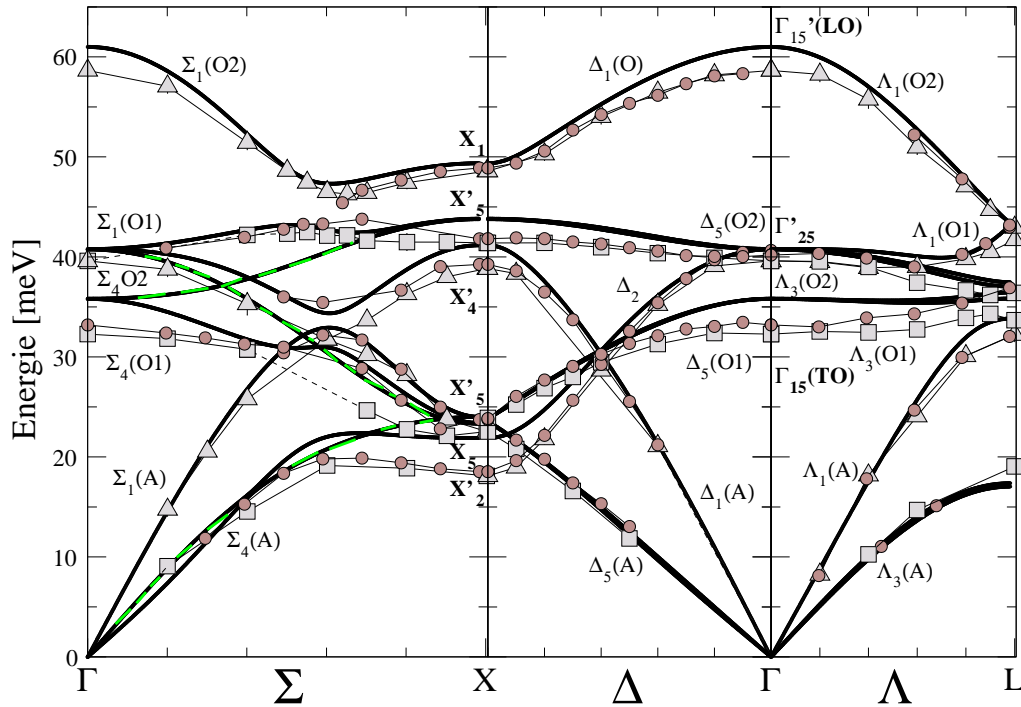
werden können, können und wurden Rechnungen für die Streuintensitäten aus theoretischen Phononeigenfrequenzen und Eigenvektoren benutzt, um die Zone mit höchster Streuintensität für ein gegebenes Phonon auszuwählen. Auch wurden die theoretischen Streuintensitäten benutzt, um stärker überlappende Banden der Streuspektren aufzulösen.

In Abbildung 4.6 ist mit Symbolen je die Polarisation mit eingetragen, unter der die Phononenfrequenz gemessen wurde. In  $\Sigma$ -Richtung haben die Moden sowohl longitudinalen als auch transversalen Charakter. In  $\Delta$ - wie auch in  $\Lambda$ -Richtung hingegen weisen die Moden je rein longitudinale oder transversale Polarisation auf.

Es zeigt sich, daß die *Ab-initio*-Rechnung bereits gut mit den experimentellen Daten bei Zimmertemperatur übereinstimmt. Die Abweichung des Experiments von den theoretischen Daten beträgt kaum mehr als ein paar meV. Die größten Abweichungen zeigen dabei z.B. die  $\Sigma_4(\text{O1})$ -Mode oder auch die  $\Delta_5(\text{O1})$ - und  $\Lambda_3(\text{O1})$ -Mode bei  $\Gamma$  und die  $\Delta_2$ -Mode beim X-Punkt. In der Mitte der  $\Sigma$ -Richtung liegen Abweichungen und Unsicherheiten wohl eher an der Schwierigkeit, überlappende Banden im Experiment aufzulösen.

Da eine Tieftemperaturmessung mehr den Rechnungen entsprechen würde, wurde, wie oben beschrieben, eine Messung bei 10 K in den drei Hauptsymmetrierichtungen

durchgeführt. Aufgrund fehlender Zeit konnte nicht die vollständige Dispersion gemessen werden. Um die 10 K-Daten mit den Zimmertemperaturdaten der Messung an IN1 vergleichen zu können, wurde eine Mode, nämlich die  $\Delta_2$  Mode, am Instrument IN8 bei Zimmertemperatur nachgemessen. Die Daten erwiesen sich mit einer Differenz von 0.26 meV im Mittel in der Energie als reproduzierbar. Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse unserer 10 K-Messung zusammen mit den Rechnungen und der Zimmertemperaturmessung an IN1.



**Abbildung 4.7:**  $\text{CaF}_2$ : Ergebnisse der 10 K Messung (Kreise) im Vergleich mit den Zimmertemperaturdaten (Quadrate, Dreiecke) und der Ab-initio-Rechnung. Zur genaueren Beschreibung der Symbole sei auf Abbildung 4.6 verwiesen.

Die thermische Ausdehnung zwischen 10 K und Zimmertemperatur, die mit den Gitterkonstanten  $a_{10\text{K}} = 5.453 \text{ \AA}$  und  $a_{RT} = 5.463 \text{ \AA}$  einen Unterschied von 2‰ ergibt, scheint zu gering, um einen deutlichen Effekt zu verursachen. Andere Prozesse, die für eine Verschiebung der Phononenfrequenzen mit der Temperatur verantwortlich sein könnten, sind offensichtlich zu schwach oder kompensieren sich. Allerdings ist eine allgemeine Verschiebung der Moden mit abnehmender Temperatur zu höheren Frequenzen hin festzustellen. Insgesamt liegen die Werte für die Frequenzverschiebung im Intervall zwischen 0.25 und 1 meV. Die Bestimmung der Frequenzen wird natürlich



durch die Wahl des Untergrundes beeinflusst. Ebenso können Multiphononenstreuung oder das Zusammentreffen mehrerer Moden die Auswertung erschweren. Die Frequenzverschiebung der  $\Delta_2$ -Mode, die gut aufgelöst allein in einer Zone zu finden ist und sich auch wegen der Vergleichsmessung bei Zimmertemperatur am genauesten bestimmen läßt, ergibt sich zu 0.4 meV bei  $\Gamma$  und 0.7 meV am Zonenrand.

Die gemessenen Breiten ergeben sich, wie zu erwarten, für alle Frequenzen als kleiner als das instrumentelle Auflösungsvermögen.

Eine LDA-Rechnung wurde noch für die experimentelle Gitterkonstante  $a = 5.463 \text{ \AA}$  durchgeführt und ergibt im Vergleich zu tiefe Frequenzen, nur für die elastischen Konstanten (langwellige Moden) und die unterste Zonenrandmode konnte eine geringfügig bessere Übereinstimmung als beim relaxierten Wert der *Ab-initio*-Rechnung erzielt werden.

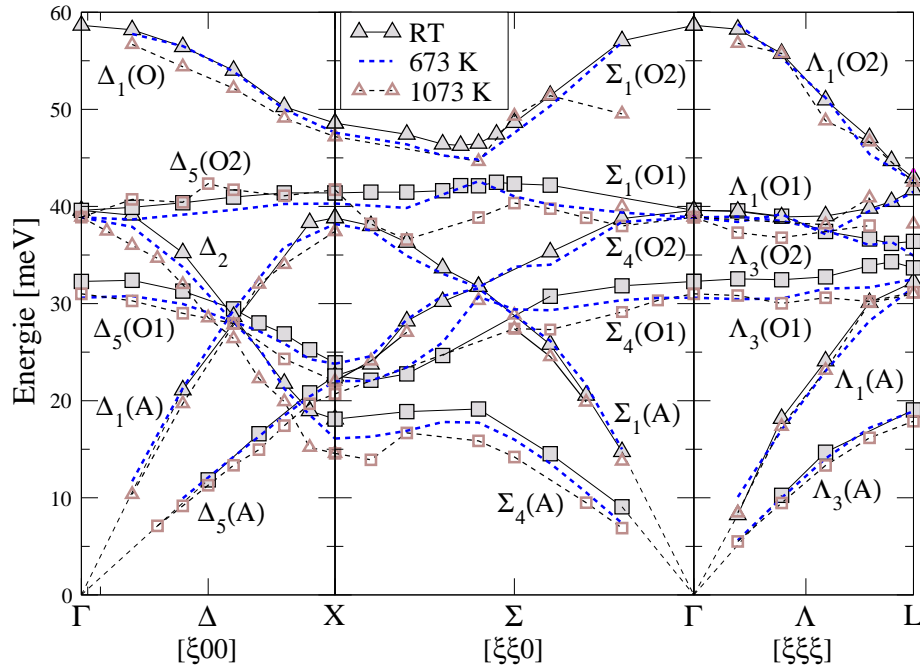
Da uns aber vor allen Dingen die Entwicklung der dynamischen Eigenschaften mit höheren Temperaturen interessierte, werden in den nächsten Abschnitten die Ergebnisse für die Phononendispersion bei verschiedenen Temperaturen diskutiert.

#### 4.1.6 Temperaturabhängige Phonondispersionskurven

Ebenso wie schon bei den Zimmertemperaturmessungen wurden Rechnungen für die Streuintensitäten wieder zur Auswahl derjenigen Brillouinzone herangezogen, in der die Phononen gemessen werden sollten. Vor allem war nun bei den Messungen bei höheren Temperaturen der Vergleich von gerechneten und gemessenen Intensitäten und somit die Identifikation der Polarisation besonders wichtig, da Multiphononbeiträge und Untergrund stärker wurden und die Spektren breiter und somit schlechter aufzulösen waren.

Um eine Einschätzung für den vorhandenen Untergrund zu bekommen, wurde pro Temperatur das gesamte Spektrum (0 - 60 meV) in der Zonenmitte je für ein ausgewähltes  $Q$  vermessen, und zwar jeweils für einen  $Q$ -Wert einmal mit schwachem akustischen und einmal mit schwachen optischen Zweigen.

Kohärente inelastische Neutronenstreudaten wurden am IN1 (neben den Daten bei Zimmertemperatur, gezeigt in Abb. 4.6) für weitere vier verschiedenen Temperaturen, nämlich 673, 873 1073 und 1273 K in den drei Hauptsymmetrierichtungen  $\Delta$  [001],  $\Sigma$  [110] und  $\Lambda$  [111] aufgenommen. Abbildung 4.8 zeigt unsere Ergebnisse für die Dispersionskurven aus Gründen der Übersicht für nur drei verschiedene Temperaturen, nämlich Zimmertemperatur, 673 und 1073 K.



**Abbildung 4.8:**  $\text{CaF}_2$ : Phonondispersionskurven aus inelastischer Neutronenstreuung (Datenpunkte mit durchgezogenen Linien) für Zimmertemperatur, 673 und 1073 K. Dreiecke bezeichnen überwiegend longitudinale, Quadrate transversale Polarisierung.

Zu sehen ist ein Verschieben der Frequenzen mit steigender Temperatur nach unten, besonders deutlich tritt dies bei der  $\Sigma_4(\text{A})$ - und der  $\Delta_2$ -Mode zu Tage. Ein wenig scheinen auch die Frequenzen der  $\Lambda_3(\text{O1})$ - und  $\Sigma_4(\text{O1})$ -Mode nach unten zu sinken, wobei hier, vor allem in der  $\Sigma$ -Richtung und bei den höherfrequenten Moden, die Auflösung und Frequenzbestimmung durch die Nähe anderer Moden und die Verbreiterung mit der Temperatur schwierig war. Die  $\Delta_5(\text{O2})$ -Mode hingegen ändert sich kaum mit der Temperatur.

Die starke Temperaturabhängigkeit der transversal akustischen Mode  $\Sigma_4(\text{A})$  in  $\Sigma$ -Richtung wurde auch schon bei temperaturabhängigen Messungen der elastischen Konstanten beobachtet [Catl 78]. Allerdings wurde dort eine starke Änderung bei einer Messung bis zur kritischen Temperatur von ca. 1400 K sowohl bei der  $\Sigma_4(\text{A})$  in  $\Sigma$ -Richtung als auch bei der longitudinal akustischen Mode  $\Delta_1(\text{A})$  in der  $\Delta$ -Richtung festgestellt.

### Diskussion der Schwingungsmoden

In Strukturen, die ein Inversionszentrum besitzen, sind die Moden, wenn optisch aktiv, entweder Raman- oder infrarotaktiv.

Hier in  $\text{CaF}_2$  ist am  $\Gamma$ -Punkt die dreifach entartete Mode bei 42 meV ( $\Gamma'_{25}$ ) Raman-aktiv, die zweifach entartete bei ca. 35 meV ( $\Gamma_{15}(\text{TO})$ ) ist infrarotaktiv. Infrarotaktivität bringt eine LO-TO-Aufspaltung mit sich, da mit diesen Moden ein elektrisches Dipolmoment verknüpft ist, vgl. Gleichung (2.17). Die oberste longitudinale Mode bei ca. 60 meV ( $\Gamma_{15}(\text{LO})$ ) hat ihren Ursprung in diesem Effekt. Die Raman-aktive Mode hingegen zeigt keine LO-TO-Aufspaltung.

Da die Ionenleitung in  $\text{CaF}_2$  von den  $\text{F}^-$ -Ionen getragen wird, haben wir nach einer Mode Ausschau gehalten, in welcher nur  $\text{F}^-$ -Ionen schwingen. Solch eine Mode haben wir mit der  $\Delta_2$ -Mode gefunden, in der in der gesamten  $\Delta$ -Richtung die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Ruhe sind, beginnend bei 40 meV am Brillouinzonezentrum bis zu 18 meV am X-Punkt, bezeichnet mit  $\Delta_2$  in Abbildung 4.6. Diese Mode ist Raman-aktiv am  $\Gamma$ -Punkt und wird zur untersten X-Punkt-Mode am Zonenrand.

Desweiteren schwingen ebenfalls nur  $\text{F}^-$ -Ionen in der  $X_1$ -Mode, das ist die oberste Mode am X-Punkt in Abb. 4.6 (bei  $E = \hbar\omega \approx 49$  meV), und am L-Punkt in der  $\Lambda_3(\text{O1})$ - und der  $\Lambda_1(\text{O1})$ -Mode.

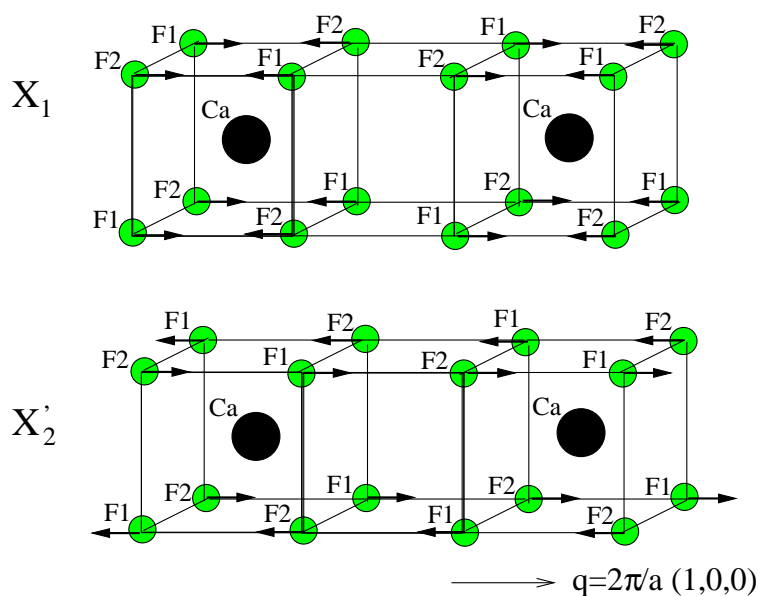
Die experimentelle Trennung der Moden am L-Punkt erwies sich als schwierig, und die Änderungen mit der Temperatur sind nicht groß, s. Abb. 4.8. Am X-Punkt hingegen konnten die oberste und unterste X-Punkt-Mode in verschiedenen Brillouinzone gut isoliert gemessen werden. Vor allem für die oberste und unterste X-Punkt-Mode werden im folgenden Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit gezeigt.

Abbildung 4.9 zeigt schematisch das Auslenkungsmuster der Ionen am X-Punkt, und zwar für diese unterste und oberste longitudinale Mode,  $X'_2$  bzw.  $X_1$  in Abbildung 4.6. In der  $X_1$ -Mode bewegen sich die beiden  $\text{F}^-$ -Ionen antiparallel in nur einer Raumrichtung. Zwei gegenüberliegende Flächen des Kubus bewegen sich so je gleichzeitig einmal auf das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion zu und wieder weg. Dies ist im oberen Bildabschnitt dargestellt. In der niederfrequenten  $X'_2$ -Mode schwingen die beiden  $\text{F}^-$ -Ionen ebenfalls nur in einer Raumrichtung, aber dieses mal gleichsinnig (unterer Bildabschnitt). Entlang der vorderen und hinteren Kubenachsen ergeben sich so gleichsinnige Bewegungen der F1 und F2. In beiden Moden sind die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Ruhe.

#### 4.1.7 Anharmonische Frequenzverschiebung und Breite

Die Anharmonizität des zwischenionischen Potentials führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenzen und Linienbreiten.

Aus der Messung der fast gesamten Dispersion bei fünf verschiedenen Tempera-



**Abbildung 4.9:**  $\text{CaF}_2$ : Schwingungsmuster der Ionen der niederstfrequenten longitudinalen  $X'_2$ -Mode und der obersten longitudinalen  $X_1$ -Mode am X-Punkt.

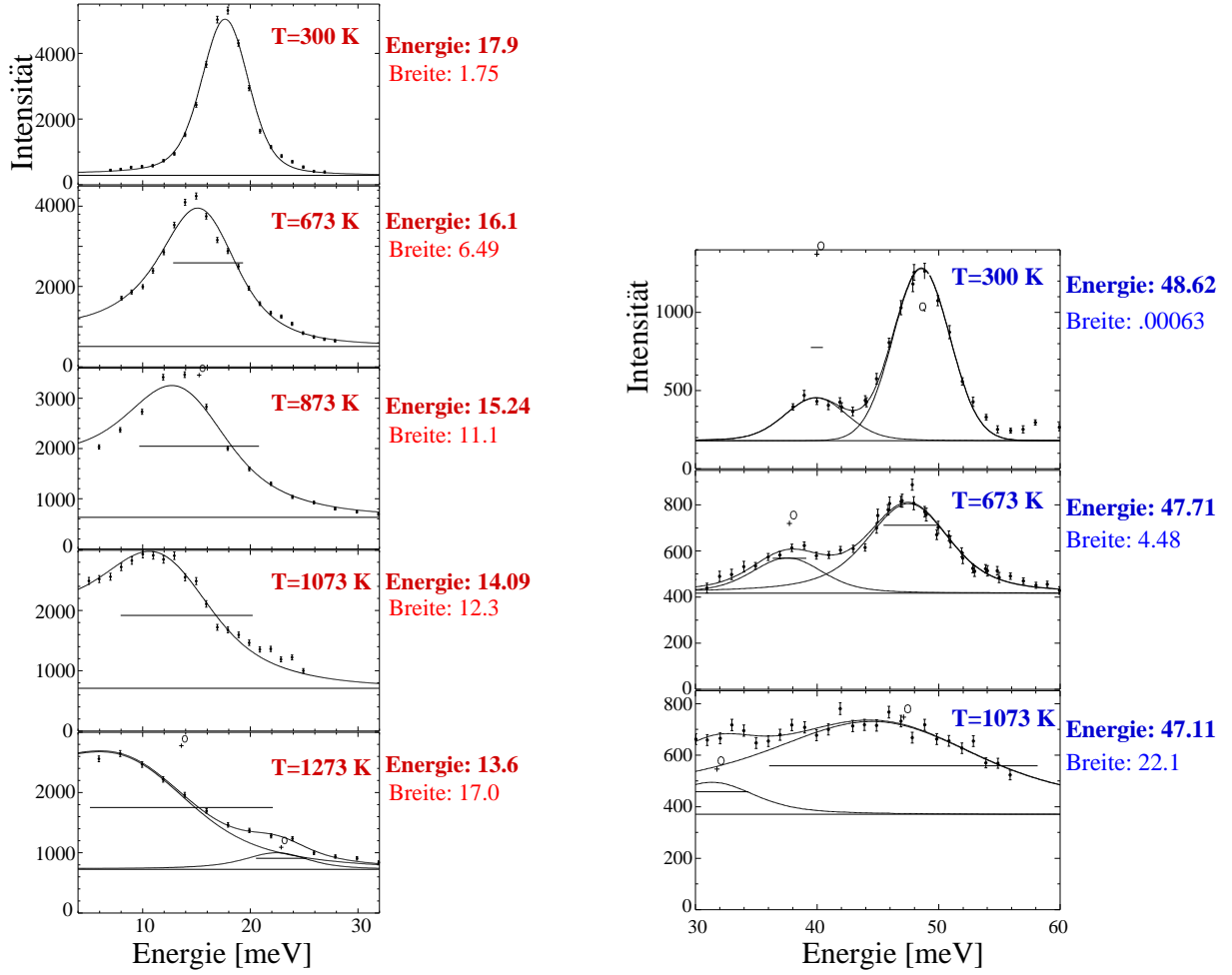
turen können verschiedene Aussagen zu Temperaturabhängigkeit der Frequenzen und Breiten gemacht werden. Die experimentellen Daten wurden dabei mit einer gedämpften harmonischen Oszillatorfunktion gefittet und mit der gaußförmigen Auflösung des Instruments gefaltet, wie in Abschnitt 3.2.2 zur Auswertung der Spektren erläutert wurde.

Alle Spektrallinien in  $\text{CaF}_2$  verschieben sich prinzipiell zu kleineren Frequenzen mit steigender Temperatur, wie in Abbildung 4.8 teilweise zu sehen ist, und werden ungewöhnlich breit.

Die Abbildungen in Figur 4.10 zeigen nun Beispiele experimenteller Rohdaten für verschiedene Temperaturen für die unterste und oberste Mode am Zonenrand ( $X'_2$  und  $X_1$ ). Die Fehlerbalken sind die Fehler des Fits. In die Fläche ist die Temperatur mit einberechnet, also die integrale Intensität des harmonischen Oszillators. Gut zu sehen ist dort in beiden Fällen eine eindeutige Verschiebung der Frequenz mit steigender Temperatur zu tieferen Frequenzen und eine Verbreiterung der Moden mit zunehmender Temperatur. Bei genügend hohen Temperaturen wird die Breite der Phononpeaks vergleichbar mit den Frequenzen selbst.<sup>1</sup>

Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen noch einmal das Verhalten der Frequenzen

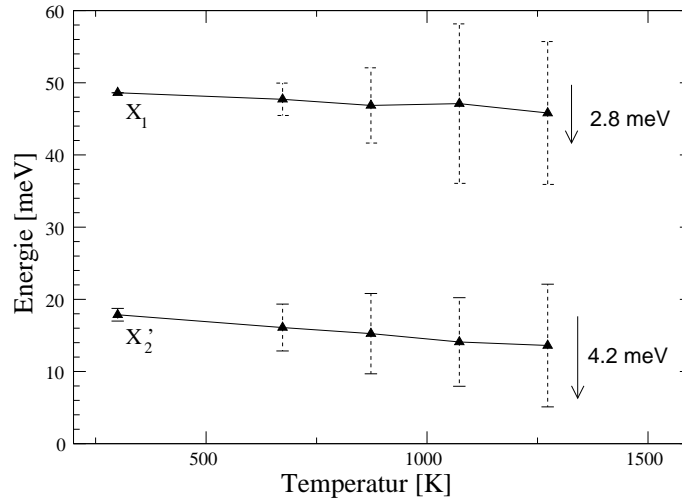
<sup>1</sup>Die Überdämpfung der  $X_2$ -Mode wurde auch in Molekulardynamiksimulationen der Streufunktion mit empirischen Potential bei  $\vec{Q} = (2,1,1)\frac{2\pi}{a}$  gefunden [Gill 86].



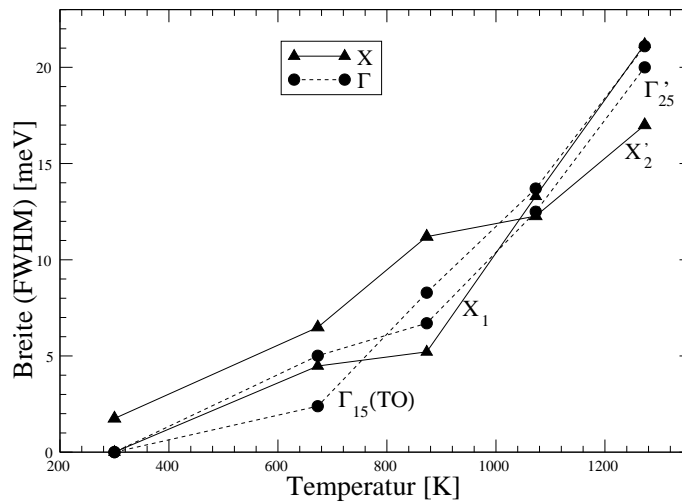
**Abbildung 4.10:** Phononanregungen in  $\text{CaF}_2$ : Links: Experimentelle Rohdaten (Punkte) aus inelastischer Neutronenstreuung gemessen bei  $\vec{Q} = (611)\frac{2\pi}{a}$  und gedämpften harmonischen Oszillator Fits mit konstantem Untergrund (Linien) für die niederstfrequente  $X'_2$ -Mode am X-Punkt des Zonenrandes. Die horizontalen Balken zeigen die Breite des Oszillators mit der (harmonischen) Frequenz an ihrem Zentrum. Numerische Werte der Fits sind am rechten Figurenrand gegeben. Die Anregung bei hohen Temperaturen nahe 20 meV unbekannten Ursprungs ist möglicherweise Multiphononenuntergrund. Rechts: Gleiches wie für Fig. 4.10 links, nur für die höherfrequente  $X_1$ -Mode, gemessen bei  $\vec{Q} = (700)\frac{2\pi}{a}$  (mit der oberen  $X'_4$ -Mode an der Nieder-Energie-Schulter).

der beiden Moden bzw. das der Halbwertsbreiten (zusammen mit den Breiten zweier  $\Gamma$ -Punkts-Moden) mit der Temperatur. Man sieht das starke Absinken der untersten X-Punkt-Mode um 4.2 meV und das etwas schwächere, aber dennoch deutliche, der obersten Mode um 2.8 meV. Die Breiten sind in Abbildung 4.12 temperaturabhängig für die beiden  $\Gamma$ -Punkt-Moden  $\Gamma_{15}(\text{TO})$  und  $\Gamma'_{25}$  sowie die oberste und unterste X-

Punkt-Mode  $X_1$  bzw.  $X'_2$  dargestellt. Im Prinzip weisen alle Phononanregungen hier vergleichbare Breite auf.



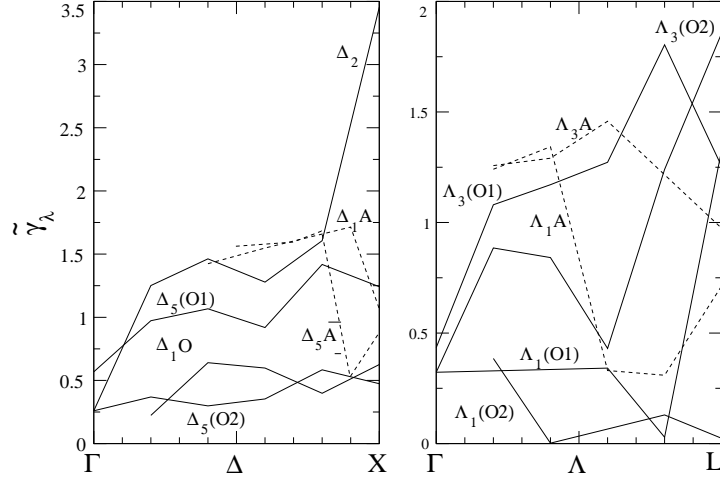
**Abbildung 4.11:**  $\text{CaF}_2$ : Frequenzen der höchsten ( $X_1$ ) und niedersten ( $X'_2$ ) X-Punkt-Mode am Zonenrand in Abhängigkeit von der Temperatur; die vertikalen Balken zeigen die Breite (wie detaillierter in Abb. 4.12 dargestellt) der gemessenen Phononfrequenzen.



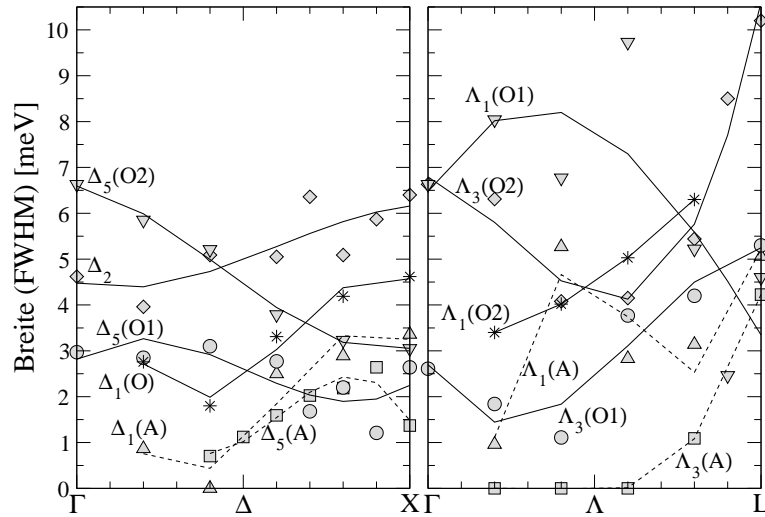
**Abbildung 4.12:**  $\text{CaF}_2$ : Halbwertsbreiten (FWHM) ausgewählter Phononanregungen im Zonenzentrum ( $\Gamma$ -Punkt) und am Zonenrand (X-Punkt) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Bezeichnungen kennzeichnen die Moden wie in Abb. 4.6 angegeben.

Die Änderungen der Frequenzen und Breiten lassen sich entlang ganzer Richtungen darstellen. Die anharmonische Verschiebung der Phononfrequenzen und ihre Breite bei

673 K entlang der  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Richtungen sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen.



**Abbildung 4.13:**  $\text{CaF}_2$ : Experimentelle Abhängigkeit der relativen anharmonischen Phonenfrequenzverschiebung vom Wellenvektor nach Gleichung (4.1), erhalten aus der Anpassung einer Geraden an die Temperaturabhängigkeit von  $\ln \omega$ . Die Bezeichnungen der Äste sind dieselben wie in den Dispersionskurven in Abb. 4.6.



**Abbildung 4.14:**  $\text{CaF}_2$ : Experimentelle Wellenvektorabhängigkeit der anharmonischen Phonenbreite bei 673 K. Die Linien dienen zur Führung des Auges. Die Bezeichnungen der Äste sind dieselben wie in den Dispersionskurven in Abb. 4.6.

Es gibt verschiedene Wege, die Temperaturabhängigkeit der Frequenzverschiebung darzustellen. Anstelle von  $d \ln \omega / dT$  oder Vergleichbares haben wir in Abbildung 4.13

aufgetragen:

$$\tilde{\gamma}_\lambda = -\frac{dT}{d \ln V} \frac{d \ln \omega_\lambda}{dT} = -\frac{1}{3\alpha_T} \frac{d \ln \omega_\lambda}{dT}, \quad (4.1)$$

mit dem Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung [Toul 77]  $\alpha_T = 28.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei 700 K. Diese Wahl wurde in Anlehnung an die Grüneisenparameter (Gleichung (2.27)) und für spätere Vergleiche mit dem theoretischen Beitrag der Volumenausdehnung in Abschnitt 4.2.5 getroffen. Die Daten tragen beträchtliche (aber unbestimmte) Fehlerbalken, da die Spektralbänder ungewöhnlich breit und mit Multiphononenuntergrund kontaminiert sind und, besonders bei langen Wellen, durch starke (quasi)elastische Streuung beeinflusst.

Ein Vergleich mit anderen experimentellen Daten für  $\text{CaF}_2$  kann nur am  $\Gamma$ -Punkt gemacht werden; eine detaillierter Diskussion findet sich in Abschnitt 4.2.5, wo die Werte  $\tilde{\gamma}_{\text{Raman}} \approx 1.2$  [Mead 77],  $\tilde{\gamma}_{\text{TO}} \approx 2.3$  und  $\tilde{\gamma}_{\text{LO}} \approx 0.35$  [Lown 71] für die Grüneisenparameter abgeleitet werden. Aber Abb. 4.13 zeigt den höchsten Wert für  $\tilde{\gamma}$  für die  $\Delta_2$ -Mode am Zonenrand, in Übereinstimmung mit den beobachteten starken Frequenzverschiebungen mit steigender Temperatur.

Um die hier gemachten experimentellen Beobachtungen voll werten zu können, sei in Erinnerung gerufen, daß Phononlinienbreiten im allgemeinen bedeutend kleiner sind als die zugehörigen Frequenzen, und das bis hinauf zum Schmelzpunkt. Zum Beispiel hat unter den Alkalihaliden LiF, welches eine TO-Frequenz vergleichbar zu der in  $\text{CaF}_2$  hat, bei 1060 K die größte TO-Modenbreite, die ungefähr bei 1/3 der TO-Frequenz ist; in MgO ist das Verhältnis weniger als 1/10 [Jasp 66]. Die Linienbreite der  $\Gamma'_{25}$ -Ramanmode in Silizium, das einen Schmelzpunkt ähnlich dem von  $\text{CaF}_2$  aufweist, beträgt bei 1140 K 1.74 meV, bei einer Frequenz von 61.75 meV [Balk 83]. Relaxationen von Phononen in Lumineszenzspektren in  $\text{CaF}_2$  ergeben bei 2 K eine Breite der akustischen Phononen im Bereich von  $10^{-7}$  THz [Baum 81].

Vor allem die Breite der akustischen Phononen wird im allgemeinen zum Zonenzentrum hin kleiner, d.h. die Lebensdauer wird größer, wie in Abbildung 4.14 zu sehen. Nahe am Zonenrand dagegen ist der Phasenraum größer und mehr Zerfallskanäle sind vorhanden. Für hohe Temperaturen ist der Bosefaktor höher und der Zerfall für akustische und optische Anregungen in mehr Phononen ist wahrscheinlicher. Auffällig ist, daß die Breite der  $\Gamma'_{25}$ -Ramanmode (unsere Daten in Kurve  $\Delta_2$  in Abbildung 4.12), um mehr als einen Faktor zwei größer ist als diejenige, welche aus Ramanexperimenten [Mead 77, Elli 78] extrahiert worden ist. Der Grund dafür ist unklar.

Wir haben also eine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der niederstfrequenten  $X'_2$ -Mode in dem Sinne gefunden, daß diese Mode ein Absinken der Frequenz mit steigender Temperatur zeigt, das viel größer als bei allen anderen Moden ist (siehe



Abbildungen 4.10 links, 4.11 und 4.13). Auch wenn es die größte am Zonenrand ist, siehe Abbildung 4.8, ist die Verbreiterung dieser Mode auf den ersten Blick nicht so auffällig wie die Frequenzverschiebung, siehe Abbildung 4.12 und 4.14. Die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 4.2 werden zeigen, daß diese sehr wohl ebenso als außergewöhnlich zu betrachten ist.

### 4.1.8 Phononische Zustandsdichte

Temperaturabhängige Zustandsdichtemessungen wurden durchgeführt, um zu sehen, inwieweit sich mit der Temperatur ändernde Phänomene auch dort bemerkbar machen, wie z.B. das außergewöhnliche Weichwerden der Zonenrandmode.

### Experimenteller Aufbau und Datenauswertung

Am Flugzeitspektrometer IN6 wurden an Pulverproben zusammen mit M. Koza (ILL) Messungen der Zustandsdichte der hier experimentell untersuchten Systeme  $\text{CaF}_2$  und später auch  $\text{LaF}_3$ , siehe hierzu Abschnitt 5.2.4, unternommen. Das Instrument wurde im Standardaufbau mit einfallender Wellenlänge von  $4.1 \text{ \AA}$  verwendet, was eine elastische Energieauflösung von  $170 \mu\text{eV}$  und einen maximalen Energieverlust (Gewinn) der Neutronen von  $3 \text{ meV}$  ( $200 \text{ meV}$ ) erlaubte. Pyrolytische Graphit-Monochromatoren wurden benutzt, um den Strahl auf die Probenposition zu fokussieren.

Messungen am Niob-Leerbehälter und an Vanadium wurden durchgeführt, letzteres bei Zimmertemperatur, um gemessene Werte in Energiegewinn und -verlust zu übertragen. Vanadium ist ein inkohärenter Streuer, so daß die elastische Linie, bei der einfallende gleich ausfallende Energie ist, im gleichen Zeitkanal jedes Detektors registriert wird. Um den Beitrag des Leerbehälters abzuziehen, wurde dieser bei verschiedenen Temperaturen  $200, 250, 400, 600, 800$  und  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Dieser Beitrag sollte gut auf andere Zwischentemperaturen übertragbar sein, da er harmonisch zu sein scheint und keine Besonderheiten bei der Messung beobachtet wurden. Die Intensität der Streuung des Leerbehälters ist im Bereich akustischer Anregungen vergleichbar der von  $\text{CaF}_2$ , wodurch insbesondere die Spektren bei hohen Streuwinkeln davon geprägt werden.

Die Messungen für  $\text{CaF}_2$  wurden zwischen Zimmertemperatur und  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Um Annealing-Effekte zu studieren, wurden Messungen sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen unternommen. Die Messung bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ist nach der Aufheizung bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt worden.

Die Auswertung der Daten wurde von M. M. Koza durchgeführt. Nach dem Aufsummieren der Intensitäten bei einer Temperatur wurden die Daten auf Monitor normiert und der Untergrund aus der Leermessung abgezogen. Da Vanadium ja als isotroper Streuer Information über die Sensitivität der verschiedenen Detektoren gibt, wurde auch hierauf normiert. Vielfachstreuung und Multiphononeneffekte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, ebenso wenig wie Absorptionseffekte.

Die gestreute Intensität bezüglich Streuwinkel und Energietransfer ( $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$ ) wurde integriert im Intensität-Energie-Transfer-Diagramm ( $\frac{d\sigma}{dE'}$ ), das die elastische Bragg-Streuung bei  $E' = 0$ , quasielastische diffuse Streuung und inelastische Phononenbeiträge enthält und ein Intensität-Winkel-Diagramm ( $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ), welches das Diffraktogramm darstellt.

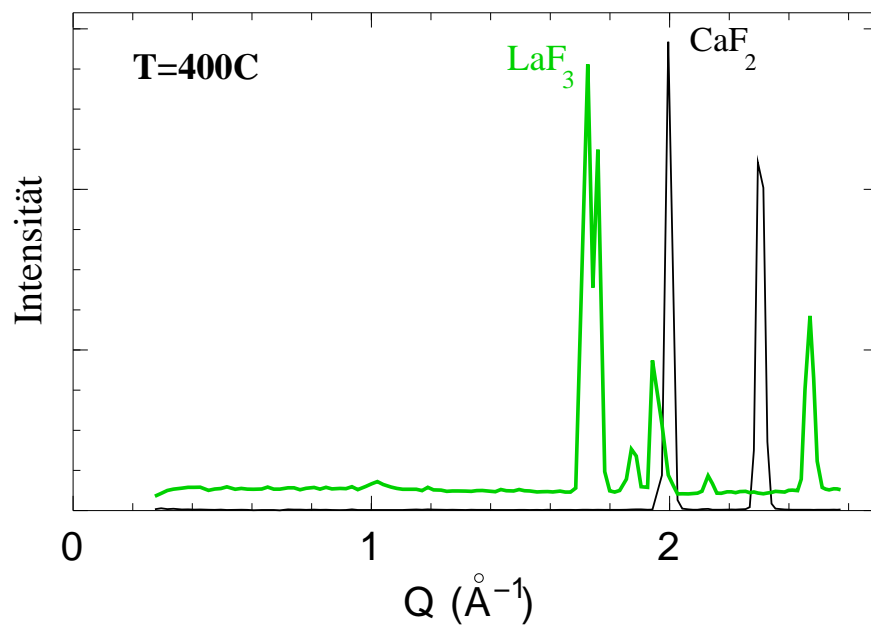
## Ergebnisse

Zwischen 400 °C und 600 °C sind strukturelle Änderungen der Probe auf mesoskopischer Längenskala (Kleinwinkelstreuung) beobachtbar. Das Kleinwinkelsignal (bei 400 °C) geht mit einem quasielastischen Beitrag einher. Luftstreuung als Ursache dieses Phänomens kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da Vanadium-Messungen unter vergleichbaren Bedingungen kein Kleinwinkelsignal und keine Quasielastik aufweisen. Beim Erwärmen auf 600 °C konnte eine progressive Abnahme dieses Kleinwinkelsignals festgestellt werden, welche nicht mit der Abnahme des inkohärenten Untergrunds einherging.

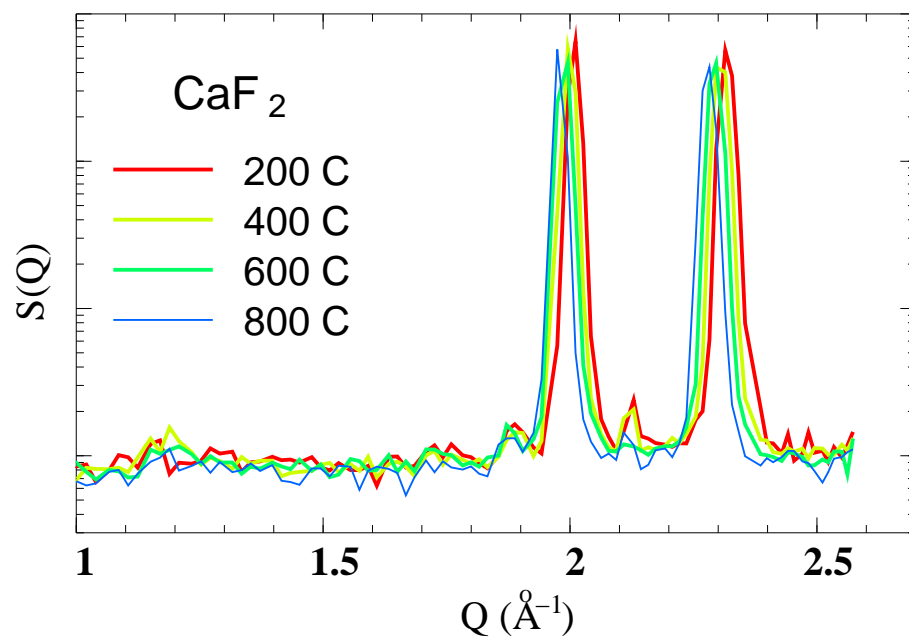
## Ergebnisse: Statische Strukturfaktoren

Zur Darstellung der statischen Strukturfaktoren werden nur die elastischen Intensitäten aufintegriert.

Die Diffraktogramme beider Proben weisen im gesamten vermessenen Temperaturbereich keine Linienformveränderung auf, die auf diffuse Streuung hinweisen könnte. Die beschriebene Änderung des Kleinwinkelsignals unterhalb 600 °C deutet auf eine strukturelle Relaxation beider Proben hin, die eventuell mit der inkohärent streuenden Verschmutzung in Verbindung gebracht werden kann. Abbildung 4.15 zeigt den statischen Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  beider in dieser Arbeit vermessenen Pulverproben  $\text{CaF}_2$  und  $\text{LaF}_3$  bei 400 °C. Abbildung 4.16 zeigt die logarithmische Darstellung des statischen Strukturfaktors  $S(\vec{Q})$  von  $\text{CaF}_2$  bei den Temperaturen 200, 400, 600 und 800 °C. Die Signale verschieben sich aufgrund der thermischen Ausdehnung zu kleineren  $Q$ .



**Abbildung 4.15:**  $S(Q)$  bei  $400^\circ\text{C}$  beider Pulverproben  $\text{CaF}_2$  und  $\text{LaF}_3$ . Gut zu sehen ist der hohe inkohärente Untergrund bei  $\text{LaF}_3$ .

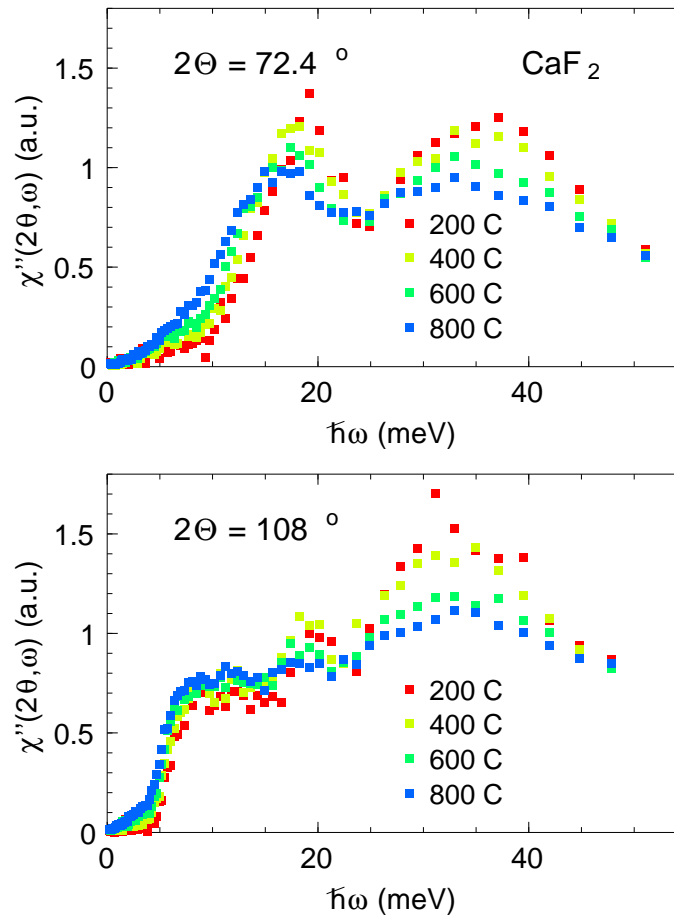


**Abbildung 4.16:**  $\text{CaF}_2$ : Logarithmische Darstellung von  $S(Q)$  für verschiedene Temperaturen.

### Ergebnisse: Inelastische Zustandsdichte-Spektren

Bei der oben beschriebenen Auswertung nehmen die Suszeptibilitäten von  $\text{CaF}_2$  kontinuierlich mit der Temperatur ab. Die Phononen-Zustandsdichte wurde so normiert, daß bei jeder Temperatur das Integral  $\int_0^{50 \text{ meV}} g(\omega) d\omega$  konstant war.

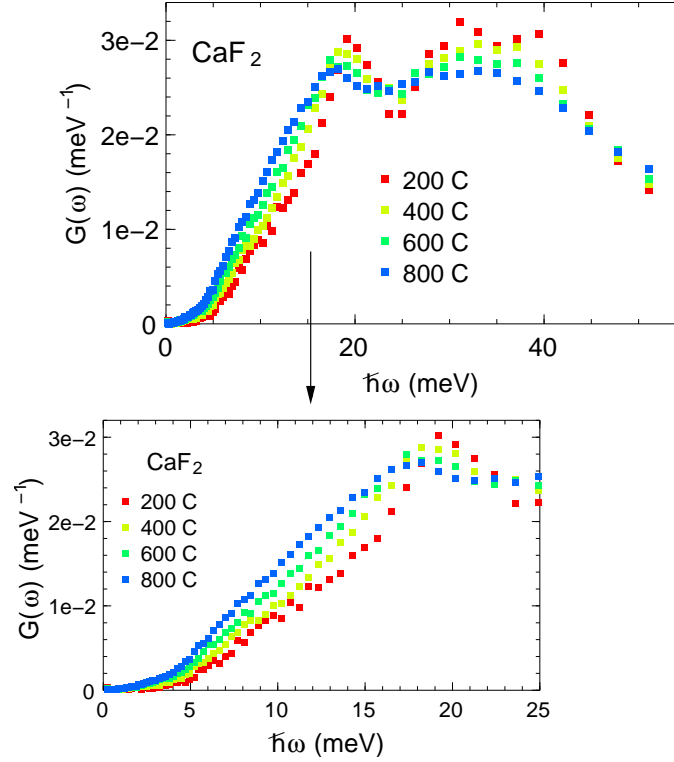
In  $\text{CaF}_2$  kann man streuwinkelabhängig unterschiedliches Verhalten als Antwort auf Temperaturänderungen beobachten. In Abbildung 4.17 sind zwei Suszeptibilitäten von  $\text{CaF}_2$  bei unterschiedlichen Streuwinkeln in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es konnte hier eine  $\vec{Q}$ -Abhängigkeit beobachtet werden, die aus der unterschiedlichen Phononendispersion je nach  $\vec{Q}$ -Vektor resultiert.



**Abbildung 4.17:**  $\text{CaF}_2$ : Suszeptibilität bei zwei verschiedenen Streuwinkeln und verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 4.18 zeigt die Phononen-Zustandsdichte  $g(\omega)$  bei den ausgewählten Temperaturen 200, 400, 600 und 800 C°. Darunter ist der Bereich bis 25 meV vergrößert dargestellt. Im allgemeinen reagieren die inelastischen Spektren von  $\text{CaF}_2$  sensibel auf

Temperaturänderungen. Man sieht oberhalb ca. 20 meV ein sukzessives Abnehmen der Zustandsdichte von 200 bis 800 °C. Im Bereich bis 20 meV hingegen nimmt die Zustandsdichte zu, was auf ein Weichwerden von Moden bei höherer Temperatur schließen läßt. Für  $\text{CaF}_2$  kann so durchaus eine signifikante Temperaturabhängigkeit von  $g(\omega)$



**Abbildung 4.18:**  $\text{CaF}_2$ : Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen. Das untere Teilbild zeigt den vergrößerten Bereich bis 25 meV.

beobachtet werden, eventuell verursacht durch anharmonische Prozesse (wie Kristallausdehnung) oder Hüpfprozesse.

Auch änderte sich  $g(\omega)$  nach Messung bei z.B. 400 °C bei Aufheizen und anschließendem Abkühlen. Das demonstriert klar einen Einfluß von bei höheren Temperaturen produzierten Defekten auf das Schwingungsspektrum.

Ein Vergleich mit der Einphononen-Zustandsdichte in Abbildung 4.6 zeigt in beiden Fällen ein Maximum bei ca. 20 meV und ein darauffolgendes Minimum bei ca. 25 meV.

## 4.2 Theoretische Ergebnisse zu $\text{CaF}_2$

In den folgenden Abschnitten sollen die theoretischen Ergebnisse zu  $\text{CaF}_2$  erläutert werden. Dabei werden sowohl statische als auch dynamische Eigenschaften dargestellt und weiter ausgeleuchtet. Betrachtungen zur Volumenabhängigkeit werden als Erklärungshilfe für die Frequenzverschiebungen dienen, und auch die im Experiment gefundenen großen Linienbreiten in  $\text{CaF}_2$  werden näher untersucht. Elasto-optische Konstanten (Pockelskonstanten) werden unter verschiedenen Verzerrungen berechnet.

### 4.2.1 *Ab-initio*-Methoden

Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Grundzustandes (bzw. die der Gitterstatik) wurden mit Dichtfunktionalmethoden bestimmt, die gitterdynamischen Eigenschaften mit Dichtefunktional-Störungstheorie (lineare-Antwort-Theorie). Ein Überblick über diese Methoden wurde in den Abschnitten 1.2 bzw. 2.4 gegeben.

Wir haben für  $\text{CaF}_2$  sowohl die Methode der *Full-potential linearized augmented plane waves* (FP-LAPW) unter Benutzung des WIEN97-Programms [Blah 90] mit lokalen Orbitalen (s. Abschnitt 1.3.2) als auch die Pseudopotentialmethode angewendet (s. Abschnitt 1.3.1 oder 1.3.3), wie sie z.B. im ABINIT- und VASP-Programm [Gonz 97, Kres 96] implementiert ist (s. dazu auch Abschnitt 2.6).

Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der *Full-potential*-Methode zeigt die Verlässlichkeit der Pseudopotentialmethoden, und das VASP-Programm zeichnet sich aufgrund der dort verwendeten ultraweichen Pseudopotentiale durch Schnelligkeit aus.

Die lokale Dichtenäherung (LDA) und die verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) in PW- [Perd 92] und PBE-Form [Perd 96] wurden betrachtet und ihre jeweiligen Leistungen untersucht, speziell in Hinsicht auf die Gitterkonstante in  $\text{CaF}_2$  als wichtiger Teil der statischen Eigenschaften und als Schlüsselgröße für die nachfolgende Berechnung der dynamischen Eigenschaften.

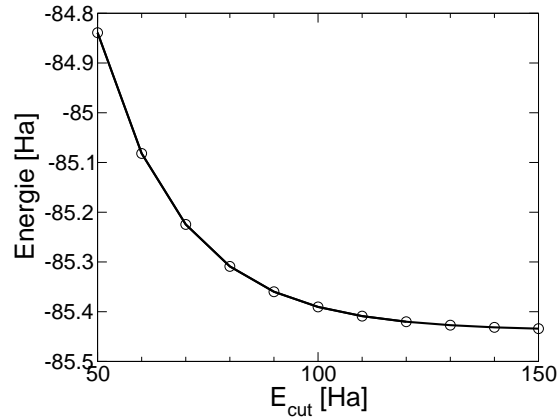
### 4.2.2 Grundzustand und statische Eigenschaften

Als Startpunkt für die Betrachtung dynamischer Eigenschaften ist eine präzise Bestimmung der Grundzustandseigenschaften nötig. Vor allem die Wahl der Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  und des  $\vec{k}$ -Punkte-Netzes erweisen sich als wichtige Größen für die Konvergenz der Ergebnisse, vgl. Abschnitte 1.3 und 1.4.

### Konvergenzverhalten

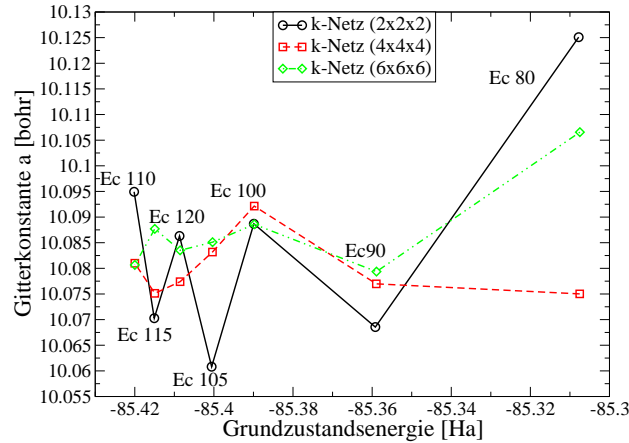
Mit ABINIT waren typische Werte von ca. 100 Ha für die Abschneideenergie und ein  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack- $\vec{k}$ -Netz ausreichend für eine relative Genauigkeit von  $10^{-3}$  Ha für die Grundzustandsenergie. Für VASP war eine Abschneideenergie von ca. 40 Ha nötig. Die FP-LAPW-Rechnungen wurden mit *Muffin-tin*-Radien von  $1.8 a_{\text{Bohr}}$  für jeweils Ca und F ausgeführt. Die Wellenfunktionen wurden bis zu einem Maximalwert von  $l_{\text{max}} = 10$  für die Drehimpulsquantenzahl entwickelt, und es wurde eine Abschneideenergie von 25 Ry verwendet.

Abbildung 4.19 zeigt das Verhalten der Grundzustandsenergie berechnet mit ABINIT in Abhängigkeit von der Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$ . Die Abweichung in der Grundzustandsenergie beträgt bei einer Abschneideenergie von 110 Ha im Vergleich zu 150 Ha nur 0.03 Ha. Eine Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}} = 110$  Ha ist also ausreichend.



**Abbildung 4.19:**  $\text{CaF}_2$ : Verhalten der Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  in ABINIT.

Das Verhalten der Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit von der Grundzustands- bzw. Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  für verschiedene Netze von  $\vec{k}$ -Punkten ist in Abbildung 4.20 aufgezeigt. Das Konvergenzverhalten zeigt Schwankungen auch für hohe Abschneideenergien. Die Gitterkonstante wurde bei einer Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  von 110 Ha und einem  $\vec{k}$ -Punkte-Netz von  $4 \times 4 \times 4$  mit  $a = 10.077 a_{\text{Bohr}}$  bzw.  $a = 5.33 \text{ \AA}$  festgesetzt. In der FP-LAPW-Rechnung (WIEN97) zeigt die Gitterkonstante eine Abhängigkeit vom *Muffin-tin*-Radius im Promillebereich.



**Abbildung 4.20:**  $\text{CaF}_2$ : Verhalten der Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit von der Grundzustands- bzw. Abschneideenergie für verschiedene  $\vec{k}$ -Punkte-Netze in ABINIT.

## Die Gitterkonstante

Die theoretische Gitterkonstante wurde nun wie üblich aus dem numerischen Minimum der totalen Energie mit den oben bereits erwähnten Mitteln der *First-principles*-Techniken bestimmt. Wie in vielen anderen Fällen unterschätzt die LDA den Wert der Gitterkonstante, und die GGA im Gegenzug überschätzt ihn, wie in Tabelle 4.1 gezeigt.

Dieselbe Tabelle zeigt auch, daß die Ergebnisse für die Gitterkonstante, berechnet mit dem WIEN97- und ABINIT-Programm, tatsächlich identisch sind, wohingegen diejenigen aus dem VASP-Programm systematisch kleiner sind. Da der Effekt der Nullpunktsfluktuationen auf die thermische Ausdehnung auch bei Zimmertemperatur nicht vernachlässigbar ist (die maximale Phononfrequenz entspricht mehr als dem Zweifachen der Zimmertemperatur), muß der Wert der harmonischen Gitterkonstante beträchtlich kleiner als der experimentelle Zimmertemperaturwert sein. Extrapolation von hohen (900 K) zu niedrigen Temperaturen unter der Annahme linearer thermischer Expansion [Toul 77] führt zu einem Wert von  $a \approx 5.35 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 4.5), mit welchem die theoretischen Werte verglichen werden sollten. Die Experimente ergeben einen um mehr als  $0.1 \text{ \AA}$  größeren Wert.

Aufgrund der hohen Abschneideenergie von mehr als 100 Ha, die für das HGH-Pseudopotential des Ca-Atoms nötig war (wie auch in Ref. [Vers 03] gefunden), wird das Verhalten eines (neuen) Troullier-Martins (TM)-Pseudopotential in Referenz [Vers 03] berichtet. Dieses benötigt nur eine halb so große Abschneideenergie, führt aber zu viel weniger genauen Ergebnissen in den dielektrischen Eigenschaften.

Mit dem CRYSTAL-Programm [Mera 03] wurde neben den in Tabelle 4.1 erhaltenen



Tabelle 4.1:  $\text{CaF}_2$ : Vergleich der Werte für die berechnete Gitterkonstante  $a$  (in Å) mit experimentellen Werten.

Methode	LDA	GGA(PW)	GGA(PBE)
WIEN97 <sup>1</sup>	5.333	5.482	5.493
VASP <sup>1</sup>	5.173	5.44	
ABINIT(HGH) <sup>1</sup>	5.33		
PWSCF <sup>2</sup>			5.494
ABINIT(TM) <sup>3</sup>	5.352		5.564
CRYSTAL <sup>4</sup>	5.346	5.513	
HSC-Psp. <sup>5</sup>	5.31		
Exp. (10 K) <sup>1</sup>	5.453		
Exp. (300 K) <sup>1</sup>	5.463		
Exp. (extrapol.) <sup>6</sup>	5.35		
Exp. (300 K) <sup>7</sup>	5.463		
Exp. (295 K) <sup>8</sup>	5.450		

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

<sup>2</sup>G. Deinzer.

<sup>3</sup>Ref. [Vers 03] mit TM Pseudopotentialen.

<sup>4</sup>Ref. [Mera 03].

<sup>5</sup>Ref. [Levi 03].

<sup>6</sup>Siehe text.

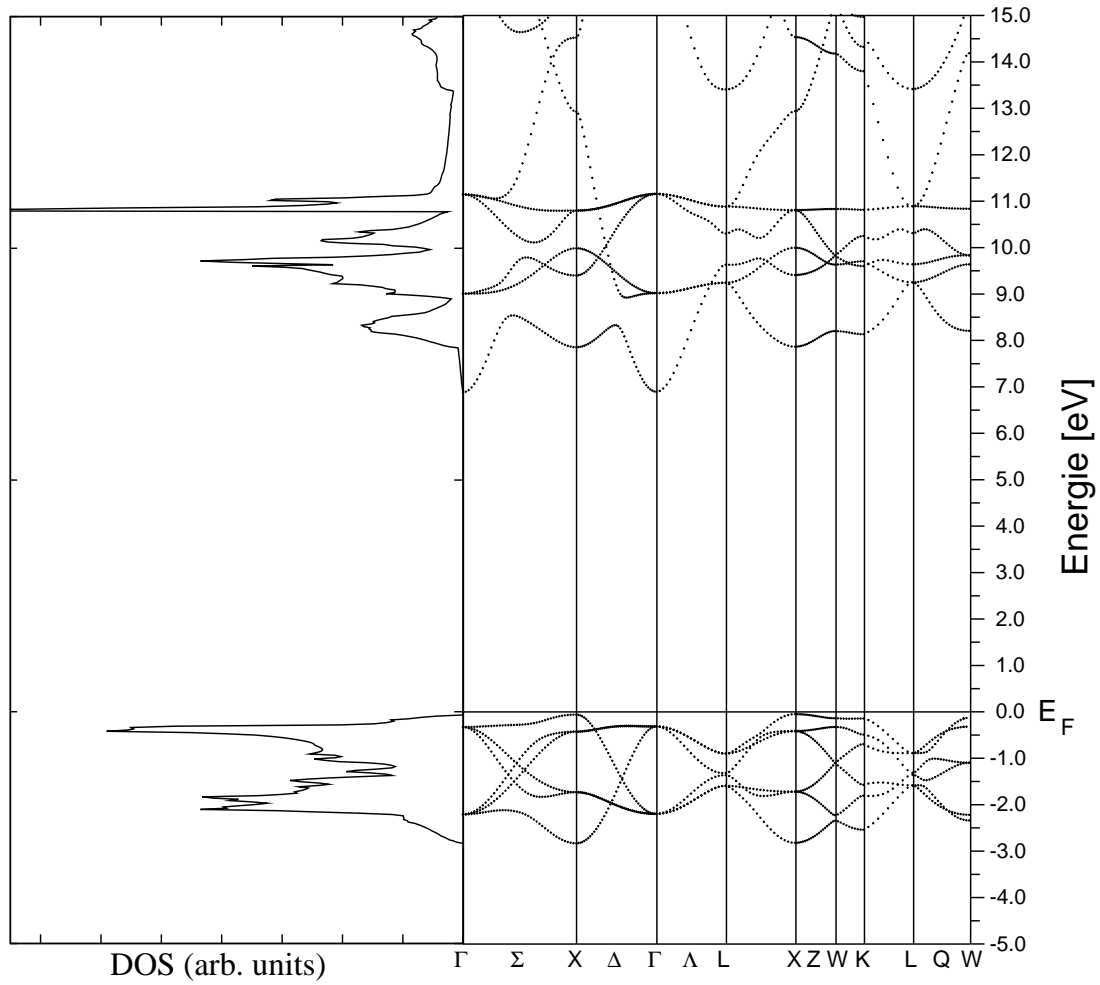
<sup>7</sup>Ref. [Wyck 63].

<sup>8</sup>Ref. [Sama 76].

Werten mit einem anderen Austausch-Korrelationsfunktional die Konstante  $a = 5.519$  und mit einer Hartree-Fock-Rechnung  $a = 5.532$  erhalten. Hamann-Schlüter-Chiang-Pseudopotentiale (HSC) ergeben den dabei kleinsten Wert von 5.31 Å [Levi 03].

## Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte

Die elektronische Bandstruktur und die entsprechende Zustandsdichte sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Bandstruktur weist mit einem Leitungsbandminimum am  $\Gamma$ -Punkt und einem Valenzbandmaximum am X-Punkt eine indirekte Bandlücke auf. Tabelle 4.2 enthält die mit WIEN97 berechneten Bandlückenenergien.



**Abbildung 4.21:**  $\text{CaF}_2$ : Elektronische Bandstruktur (rechts) und Zustandsdichte (DOS) (links) der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände aus der FP-LAPW-Rechnung (WIEN97) mit LDA. Die Fermienenergie wurde mit  $E_F = 0$  am obersten Valenzband festgesetzt.

Als ein typisches Ergebnis der LDA- und GGA-Rechnungen ergibt sich die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsbandzuständen als viel kleiner im Vergleich zu experimentellen Anregungsenergien, die für ferne UV-Reflektivität 12.1 eV [Rubl 72] und 11.2 eV für Elektron-Loch-Anregungen (Exzitonen) ergeben [Rubl 72, Step 69]. Eine Rechnung [Shir 98] innerhalb der GW-Näherung gibt 11.38 eV. Die elektronische Bandstruktur [Gan 92, Chin 95], berechnet mit der *First-principles*-Methode der orthogonalisierten Linearkombination von Atomorbitalen (OLCAO) mit LDA, unterscheidet sich im Detail und gibt eine indirekte Bandlücke von 6.53 eV und eine von 8.20 eV mit Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC). Verschiedene Hartree-Fock-Rech-

Tabelle 4.2:  $\text{CaF}_2$ : Energien (in eV) der direkten und indirekten Bandlücke, wie aus dem WIEN97-Programm erhalten. Rechnungen wurden innerhalb LDA und GGA(PBE) durchgeführt. Die Gitterkonstante  $a$  wurde entweder aus der Minimierung der totalen Energie ( $a_{\text{theor.}}$ ) oder aus dem Experiment ( $a_{\text{exp.}}$ ) genommen.

	indirekte Bandlücke		direkte Bandlücke	
	$a_{\text{exp.}}$	$a_{\text{theor.}}$	$a_{\text{exp.}}$	$a_{\text{theor.}}$
LDA	6.95	7.38	7.21	7.66
GGA(PBE)	7.34	7.24	7.59	7.49

nungen resultieren in relativ verschiedenen Bandlückenenergien [Shir 98, Catt 91]. Eine LCAO-Rechnung [Heat 80] mit Slater-Austausch-Wechselwirkung ergibt eine indirekte Bandlücke von 9.8 eV; die Bandstruktur wird in Referenz [Bart 90] mit Ellipsometrie-Experimenten weiter diskutiert. Eine vergleichbare Rechnung [Albe 77a, Albe 77b] für das Valenzband, kombiniert mit einer OPW-Rechnung für das Leitungsband, liefert eine zu große Lücke, die aber auf den experimentellen Wert durch Reduktion des Slater-Austauschparameters gebracht werden kann. Eine ähnliche Rechnung mit der OPW-Methode [Gani 75] ergibt 11.06 eV, und Reflexionsspektren liefern 11.70 eV für die direkte Lücke. In Referenz [Shir 98] wird mit Hilfe der theoretischen Differenz zwischen direkter und indirekter Bandlückenenergie für die indirekte Bandlückenenergie aus der direkten der Referenz [Rubl 72] ein Wert von 11.8 eV abgeschätzt.

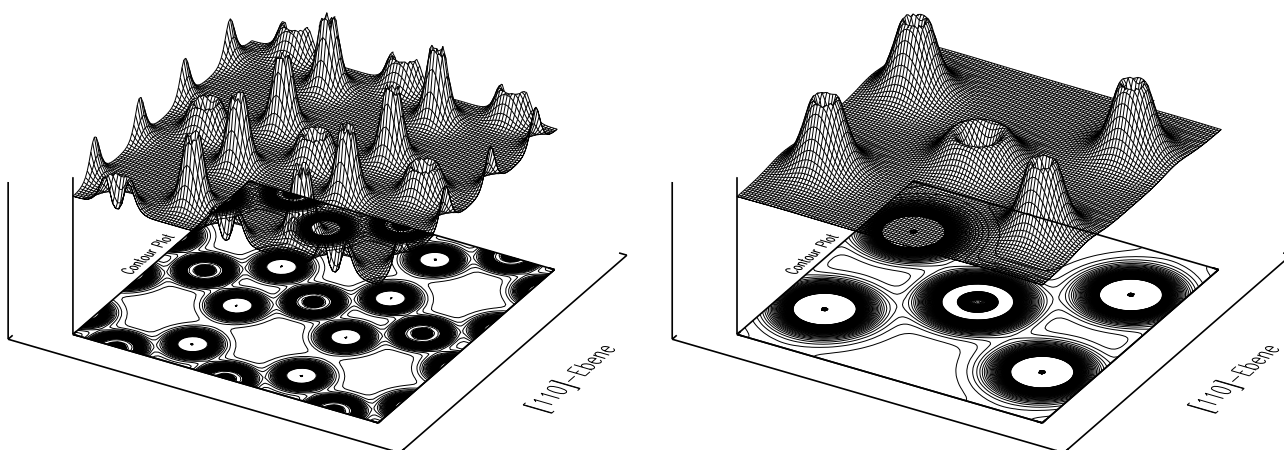
Während unsere Zustandsdichte im Prinzip identisch zu derjenigen in Referenz [Akai 99] ist, die mit der gleichen Methode berechnet wurde, scheint der dort für die Bandlücke angegebene Energiewert 7.8 eV aus der FP-LAPW-Methode (WIEN97-Programm mit GGA) ein Druckfehler zu sein, da die Zustandsdichte dort definitiv Beiträge bei kleineren Werten aufweist. Es ist zu bemerken, daß die Zustandsdichte des Leitungsbandes sehr niedrig unterhalb ungefähr 8 eV ist, so daß die aus der Zustandsdichte genommene Bandlücke größer erscheinen mag als die aus der Bandstruktur.

### Elektronische Dichteverteilung

Abbildung 4.22 zeigt die Verteilung der elektronischen (Valenz-)Dichte in  $\text{CaF}_2$ , erhalten aus der Rechnung mit ABINIT. Gezeigt ist je die [110]-Ebene. Im linken Teilbild ist ein größerer Bereich dargestellt, der im Contourplot die Kristallstruktur erkennen

läßt. Rechts ist in der Mitte das  $\text{Ca}^{2+}$ -Atom umgeben von 4  $\text{F}^-$ -Atomen zu sehen. Zur besseren Unterscheidung der beiden Atomsorten wurde die Dichte in den Atomzentren nicht vollständig im Contourplot wiedergegeben.

Das  $\text{F}^-$ -Ion zeichnet sich durch eine höheres Dichteprofil aus als das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion, allerdings ist beider Durchmesser im Contourplot ungefähr gleich.



**Abbildung 4.22:**  $\text{CaF}_2$ : Elektronische Dichteverteilung der Valenzelektronen der  $[110]$ -Ebene aus ABINIT.

Wie am Contourplot zu erkennen ist, besteht die geringste Bindung zwischen den  $\text{Ca}^{2+}$ -Atomen.

### 4.2.3 Dynamische Eigenschaften: Gitterdynamik

Die dynamischen Eigenschaften wurden mit der theoretischen Gitterkonstante als Eingabeparameter berechnet. Die Unterschätzung (Überschätzung) des Wertes der Gitterkonstante innerhalb der LDA (GGA) führt im allgemeinen zu einer Überschätzung (Unterschätzung) der Frequenzen. Tabelle 4.3 zeigt dies in einem Vergleich der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen, berechnet mit verschiedenen Programmpaketen und Näherungen. Wieder zeigen sich die LDA-Werte aus WIEN97 und ABINIT als vergleichbar, und GGA- und LDA-Ergebnisse streuen um den experimentellen Wert.

Makroskopische elektrische Felder sind eine wichtige Größe im Falle von  $\text{CaF}_2$  da sie z.B. die große LO-TO-Aufspaltung verursachen, siehe Tabelle 4.3 und § 2. Da das ABINIT-Programm im Gegensatz zu VASP und WIEN97 makroskopische elektrische Felder zu berücksichtigen erlaubt, wurde dieses Programm für weitere Betrachtungen

Tabelle 4.3:  $\text{CaF}_2$ : Vergleich berechneter  $\Gamma$ -Punkts-Energien in meV mit experimentellen Werten.

	Exp. (300 K)	LDA	WIEN97 GGA (PBE)	GGA (PW)	ABINIT LDA
$\Gamma_{15}(\text{TO})$	32.28	34.58	29.61	29.99	34.67
Abweichung [%]		7.1	-8.3	-7.1	7.4
$\Gamma'_{25}(\text{Raman})$	39.6	41.89	38.09	38.42	41.66
Abweichung [%]		5.8	-3.8	-3.0	5.2
$\Gamma_{15}(\text{LO})$	58.65				60.33
Abweichung [%]					2.9

der dynamischen Eigenschaften benutzt.

Ebenso wie die Gitterkonstanten zeigten auch die Frequenzen abhängig von der Abschneideenergie Oszillationen um einen bestimmten Wert. Um aber in einem vernünftigen Zeitrahmen zu bleiben, wurde die gleiche Abschneideenergie  $E_{\text{cut}} = 110 \text{ Ha}$ , wie auch schon zur Berechnung der Gitterkonstante im vorhergehenden Abschnitt, für die Berechnung der Frequenzen gewählt.

Die Ergebnisse für die *Ab-initio*-Rechnung der Phononendispersionskurven für  $\text{CaF}_2$  in verschiedenen Richtungen wurden zusammen mit der Einphononen-Zustandsdichte bereits in Abbildung 4.6 gezeigt. Mit in die Figur eingetragen sind zum Vergleich auch die Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuemessungen bei Zimmertemperatur entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen.

Bei der Berechnung der Frequenzen in LDA konnte festgestellt werden, daß die akustische Summenregel nicht automatisch erfüllt ist, sondern erst nachträglich eingeführt die akustischen Frequenzen am Zonenzentrum zu Null brachte. Zum gleichen Resultat kamen Verstraete et al.<sup>2</sup> Bei der Berechnung der Dispersion von  $\text{CaF}_2$ , durchgeführt von G. Deinzer mit PWSCF und GGA-Pseudopotentialen, war das nicht der Fall.<sup>3</sup>

Da in Deinzers Rechnung die Gitterkonstante größer war als in den anderen hier durchgeführten Messungen oder Rechnungen für die Dispersion, führte das zu tieferen Frequenzen als im Experiment. Wiederum zeigte sich eine größere Abweichung zwischen

<sup>2</sup>Private Mitteilung.

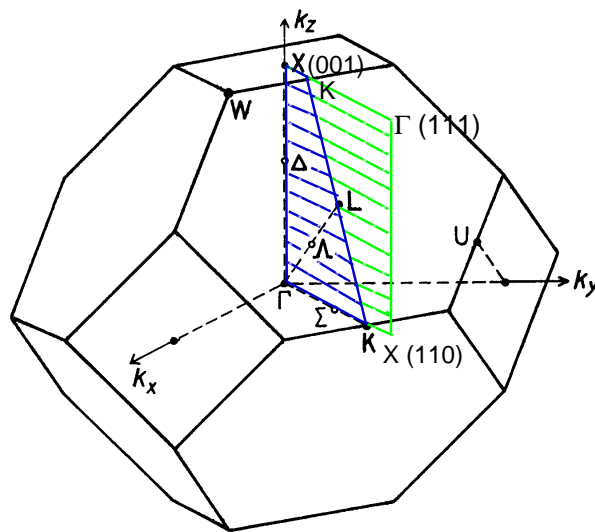
<sup>3</sup>Private Mitteilung.

Experiment und Theorie am X-Punkt.

Die Kenntnis der Reaktion physikalischer Eigenschaften auf verschiedene Pseudopotentiale, Näherungen und somit verschiedene Gitterkonstanten ist unerlässlich für verlässliche Aussagen.

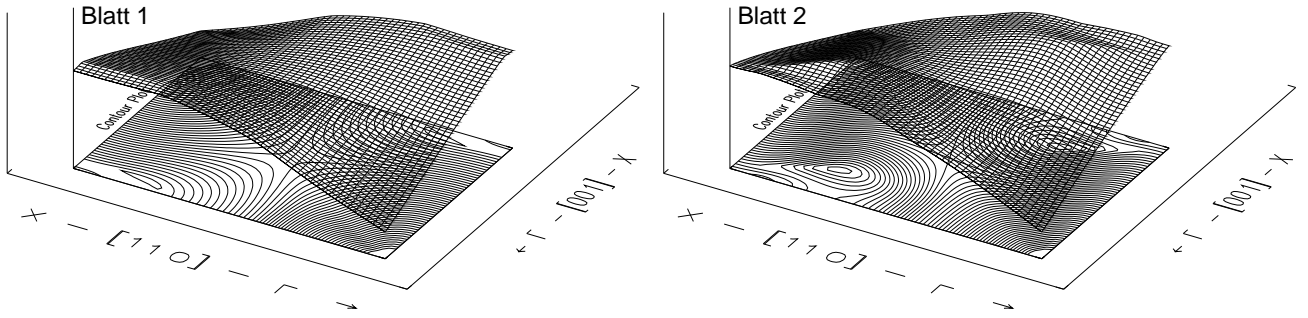
### Diskussion der Moden

Um einen Eindruck vom Verhalten der Modenfrequenzen auch außerhalb der Hochsymmetrierichtungen zu erhalten, wurden die Dispersionsblätter in der gesamten  $[110]$ - $[001]$ -Ebene für alle neun Moden berechnet. Dabei wurde folgender Bereich im reziproken Raum betrachtet: in  $[110]$ -Richtung von  $\Gamma$  über K nach X und in  $[001]$ -Richtung von  $\Gamma$  nach X. Das sich so ergebende Rechteck im reziproken Raum ist in Abbildung 4.23 dargestellt und enthält den L-Punkt in  $[111]$ -Richtung auf der Verbindungsline zwischen den beiden K-Punkten. Der rechte, heller schraffierte Bereich liegt bereits in einer anderen Brillouinzone.

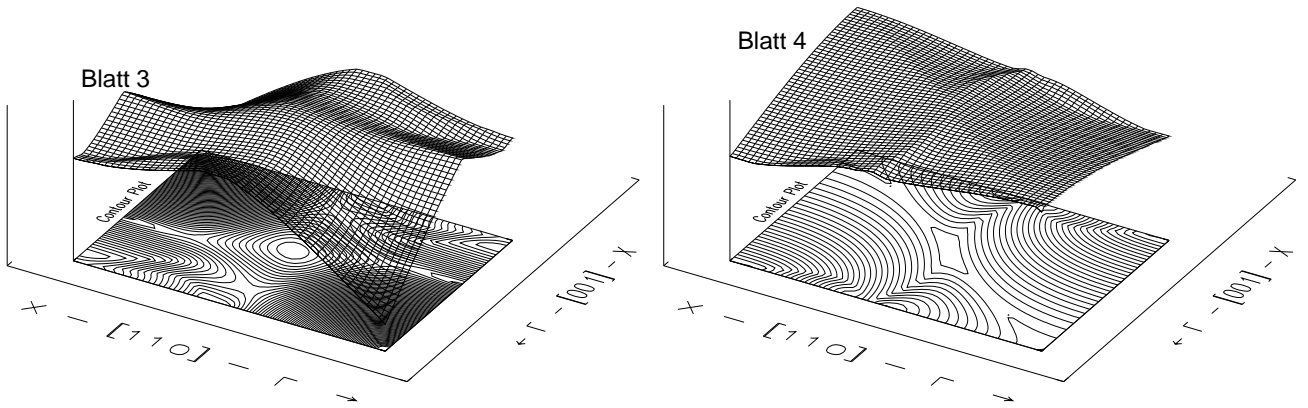


**Abbildung 4.23:** Brillouinzone der fcc-Struktur. Die schraffierte Fläche zeigt die Ebene, in der die Dispersionsblätter berechnet wurden. Eine andere Helligkeitsstufe zeigt den Beginn einer neuen Brillouinzone an.

Die Abbildungen 4.24–4.28 zeigen neun Dispersionsblätter mit zugehörigen Contourplots. Die Dichte der dort dargestellten Höhenlinien ist für alle Dispersionsblätter gleich gewählt und lässt so Rückschlüsse auf die Steigung des Blattes zu. In den Bildunterschriften sind je die Moden angegeben, die in der jeweiligen Energiefläche entlang der Hauptsymmetrierichtungen  $\Sigma$   $[110]$  und  $\Delta$   $[001]$  zu sehen sind.



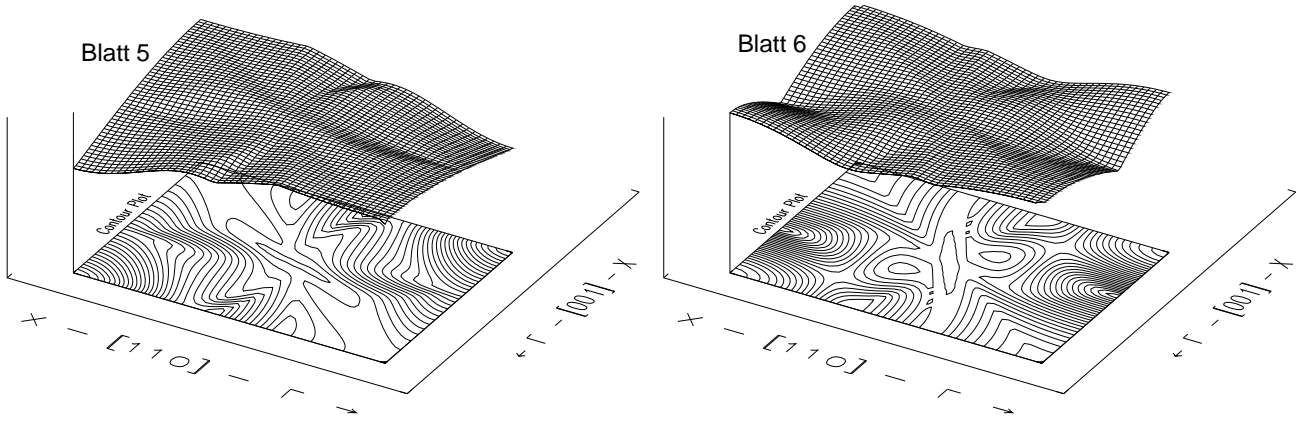
**Abbildung 4.24:**  $\text{CaF}_2$ : Blatt 1 (links):  $X$ -[110]- $\Gamma$ : Entlang der Seiten ist zu sehen:  $\Sigma_4(A)$ -nicht gemessener  $TA$ -Ast- $\Sigma_4(A)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(A)$ - $\Delta_2$ -erkennbar als abgeflachte Stelle; Blatt 2 (rechts):  $X$ -[110]- $\Gamma$ : Nicht gemessener  $TO_2$ -Ast-nicht gemessener  $TA$ -Ast- $\Sigma_4(A)$ -nicht gemessener  $TA$ -Ast,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(A)$  (zweifach entartet).



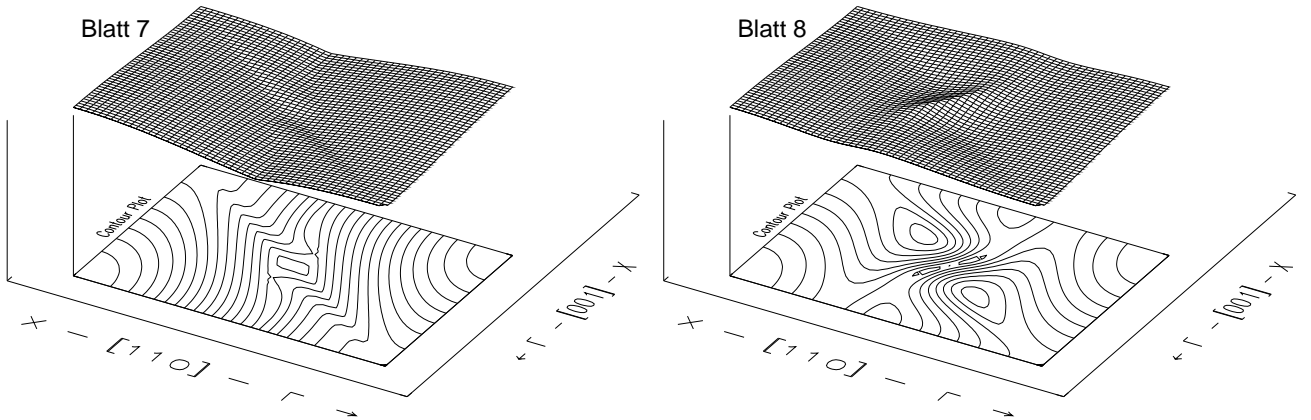
**Abbildung 4.25:**  $\text{CaF}_2$ : Blatt 3 (links):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_4(O1)$ -nicht gemessener  $TO_2$ -Ast- $\Sigma_4(O1)$ - $\Sigma_1(A)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_1(A)$ - $\Delta_2$ - $\Delta_5(A)$  (zweifach entartet); Blatt 4 (rechts):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_4(A)/\Sigma_4(O2)$ - $\Sigma_4(O1)$ - $\Sigma_1(A)$ - $\Sigma_4(O1)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(O1)$  (zweifach entartet).

Die jeweiligen Dispersionsblätter sind nach Frequenzen und nicht nach Eigenvektoren geordnet, d.h. z.B. im untersten Dispersionsblatt, (Blatt 1), kann man in [001]-Richtung den  $\Delta_5(A)$ -Ast bis kurz vor den Zonenrand verfolgen; dort zeigt die abgeflachte Stelle den  $\Delta_2$ -Ast, der horizontal in den  $X$ -Punkt mündet. Ebenso sieht man z.B. in Blatt 3 Berührungspunkte der Dispersionsfläche mit anderen Flächen: in [001]-Richtung zeigt von  $\Gamma$  ausgehend der erste Knick den Übergang von der longitudinal akustischen  $\Delta_1(A)$ - zur  $\Delta_2$ -Mode an, die horizontale Stelle am Zonenrand die transversal akustische  $\Delta_5(A)$ -Mode.

Zu den Hochsymmetrierichtungen [110], [001] und [111] ist als Vergleich die Phononendispersion in Abbildung 4.6 heranzuziehen. Moden, die in den Hochsymmetrie-



**Abbildung 4.26:**  $\text{CaF}_2$ : Blatt 5 (links):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_4(O2)$ -nichtgemessener  $TO_2$ -Ast-nichtgemessener  $TO_1$ -Ast,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(O1)$  (zweifach entartet); Blatt 6 (rechts):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_1(A)$ - $\Sigma_4(O2)$ -nichtgemessener  $TO_1$ -nichtgemessener  $TO_2/\Sigma_4(O2)/\Sigma_1(O1)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_2$ - $\Delta_1(A)$ .

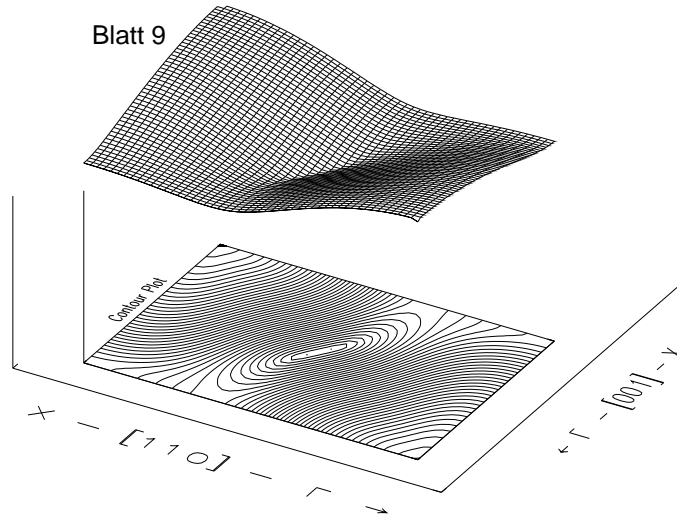


**Abbildung 4.27:**  $\text{CaF}_2$ : Blatt 7 (links):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_1(O1)$ /nichtgemessener  $TO_1$ -nichtgemessener  $TO_1$ - $\Sigma_4(O2)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(O2)$  (zweifach entartet); Blatt 8 (rechts):  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_1(O1)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_5(O2)$  (zweifach entartet).

richtungen entartet sind, weisen in Nebensymmetrierichtungen durchaus Unterschiede auf. Allgemein läßt sich aus den Contourplots leicht erkennen, daß am L-Punkt, genauso wie am X-Punkt, je Extrema liegen. Auch sieht man schön, z.B. in Blatt 1 und 2, daß an Hochsymmetriepunkten die Moden waagrecht in den jeweiligen Zonenrand münden.

Vergleicht man nun die theoretischen mit den experimentellen Dispersionskurven (Abbildung 4.6), sollte man daran denken, daß die theoretischen Ergebnisse rein harmonisch sind und daß die bei Zimmertemperatur aufgenommenen experimentellen Daten





**Abbildung 4.28:**  $\text{CaF}_2$ : Blatt 9:  $X$ -[110]- $\Gamma$ :  $\Sigma_1(O2)$ ,  $\Gamma$ -[001]- $X$ :  $\Delta_1(O)$ .

(starke) anharmonische Beiträge enthalten. Genauer gesagt, die theoretische Gitterkonstante ist in dem Fall kleiner als die experimentelle, was in größeren theoretischen Frequenzen resultiert. Da die anharmonischen Effekte bei kleineren Temperaturen schwach sind, sollten die Rechnungen besser mit Experimenten bei möglichst niedrigen Temperaturen verglichen werden, wie dies in Abbildung 4.7 mit experimentellen Daten bei 10 K getan ist. Allerdings ergeben sich hier nur geringfügig höhere Frequenzen als in der Zimmertemperaturmessung, vgl. Seite 66. Die bestehenden Abweichungen von Experiment und Theorie, z.B. an der untersten Zonenrandmode  $X'_2$ , sind so, neben den verwendeten Näherungen der Rechnung, Nullpunktsfluktuationen zuzuordnen.

In den nächsten Abschnitten wird nun, soweit numerisch durchführbar, auf die bereits experimentell untersuchte Temperaturabhängigkeit der Moden eingegangen. Dabei wird von den Prozessen, die zur Anharmonizität beitragen, vor allem der Prozeß der Volumenausdehnung und die Zweiphononen-Zustandsdichte untersucht.

#### 4.2.4 Anharmonische Phononselbstenergie

Die im Experiment beobachtete anharmonische Linienverschiebung  $\Delta$  und Breite  $\Gamma$  kann aus dem Real- bzw. Imaginärteil der Phononselbstenergie  $\Sigma_\lambda(\omega) = \Delta_\lambda(\omega) - i\Gamma_\lambda(\omega)$  bestimmt werden, siehe Abschnitt 2.2. In führender Ordnung der Störungstheorie gibt es drei Prozesse, die zur Selbstenergie beitragen: (1) der Zwei-Phononen-zerfallsprozeß, (2) die Kopplung an thermische Fluktuationen und (3) der Prozeß der

thermischen Ausdehnung. Alle drei Prozesse tragen zur Frequenzverschiebung bei, aber nur der erste, der Zerfallsprozeß (1), trägt auch zur Linienbreite bei [Mara 62, Bilz 84]. Bei genügend hohen Temperaturen sind die Beiträge aller drei Prozesse linear in der Temperatur, siehe Abschnitt 2.2, Prozesse höherer Ordnung resultieren in höheren Potenzen in der Temperatur.

Soweit wir wissen ist die einzige (anharmonische) Response-Rechnung der anharmonischen Linienbreite in der DFT diejenige der Referenz [Dein 03], die für Si und Ge mit je vollständiger Dispersion angefertigt wurde. Andere Dichte-Response-Rechnungen der anharmonischen Linienbreite [Debe 95, Debe 98, Debe 99b] und Verschiebung [Debe 99a, Debe 00] waren bisher auf die Zonenzentrums-Mode und auf zweiatomige Halbleiter beschränkt. Aufgrund der Relevanz der makroskopischen elektrischen Felder scheinen Molekulardynamik-Simulationen außerdem nicht der geeignete Ansatz für  $\text{CaF}_2$ . Die Berechnung der anharmonischen Kopplungskonstanten für das gegenwärtige System und für beliebige Wellenvektoren stellt eine wahre Herausforderung dar. Auch wenn solche Rechnungen Licht auf unsere experimentellen Ergebnisse werfen würden, sind sie im Falle von  $\text{CaF}_2$  numerisch doch zu aufwendig und außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Im folgenden wird nun die Volumenabhängigkeit der Dispersionskurven diskutiert und für Zonenmitte und Zonenrand mit der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen verglichen. Eine Gegenüberstellung der Mode-Grüneisen- und temperaturabhängiger Parameter erlaubt, den Prozeß der Volumenausdehnung von den anderen anharmonischen Prozessen zu unterscheiden.

#### 4.2.5 Volumenabhängigkeit der Phononfrequenzen und Mode-Grüneisenparameter

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz  $\omega_\lambda$  eines Phonons mit Quantenzahl  $\lambda$  kann ausgedrückt werden als

$$\delta_\lambda = -\frac{d\ln\omega_\lambda}{dT}. \quad (4.2)$$

Wenn der dritte der oben genannten Prozesse, die thermische Ausdehnung, der einzige Beitrag zur Frequenzverschiebung wäre, dann könnte man  $\delta_\lambda$  mit dem Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung formulieren:  $\delta_\lambda = 3\alpha_T\gamma_\lambda$ , mit dem Mode-Grüneisenparameter  $\gamma_\lambda = -(d\ln\omega_\lambda)/(d\ln V)$ , vgl. Gleichung (2.27).

Damit wäre man dann wieder bei Gleichung (4.1) angelangt, nach der bereits die experimentellen Daten behandelt wurden.

### Thermische Ausdehnung

Der Prozeß (3) der thermischen Ausdehnung kann mit *Ab-initio*-Methoden ohne Rückgriff auf anharmonische Kopplungskonstanten oder Störungstheorie niedrigster Ordnung untersucht werden, während die ersten beiden Prozesse, erwähnt im vorhergehenden Abschnitt, auf expliziten Zahlen für die dritte und vierte Ordnung anharmonischer Kopplungskonstanten beruhen (vgl. Abschnitt 2.2).

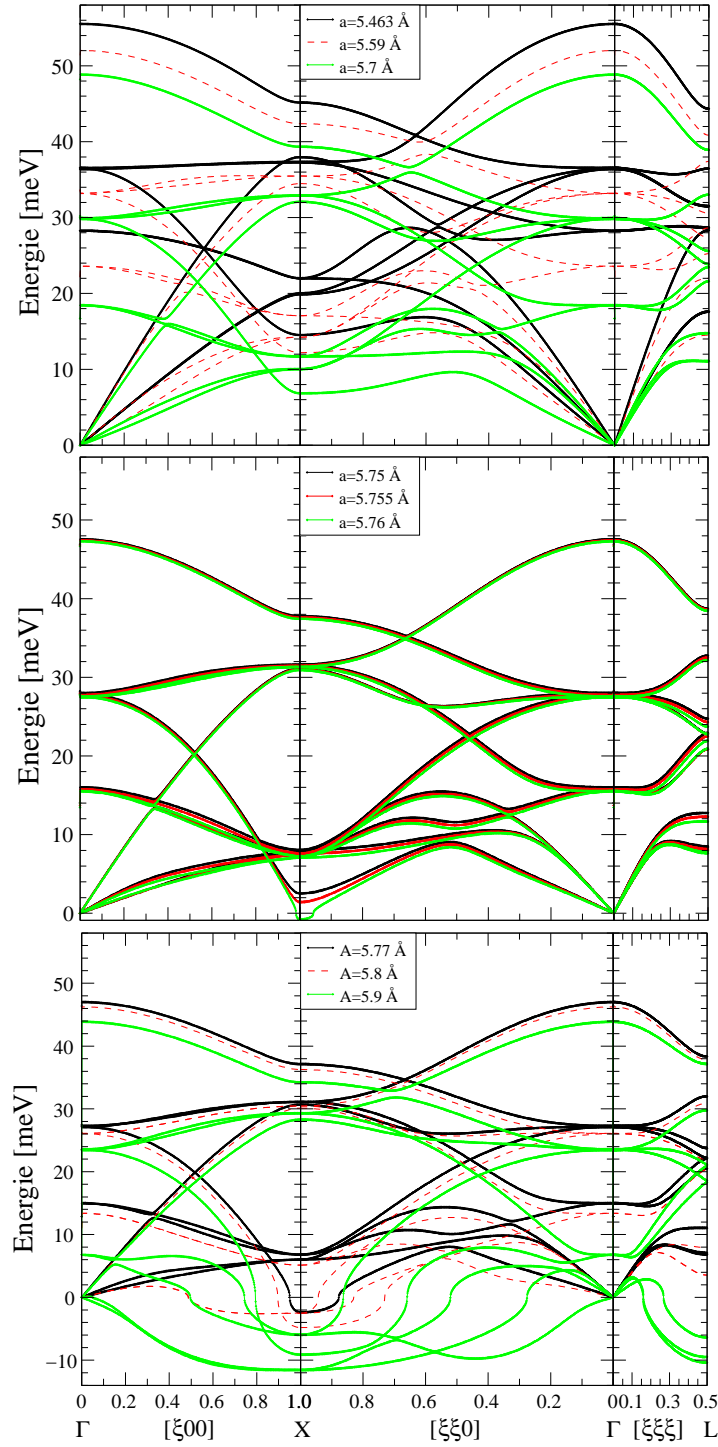
Dieser Prozeß wurde nun untersucht, indem Dispersionskurven für verschiedene Volumina berechnet und so sowohl Druck als auch Volumenausdehnung simuliert wurden. Abbildung 4.29 zeigt die Dispersion von  $\text{CaF}_2$  für verschiedene Gitterkonstanten.

Im oberen Teilbild sind die Dispersionskurven für die Gitterkonstanten  $a = 5.463$ ,  $a = 5.59$  und  $a = 5.7 \text{ \AA}$  gezeigt. Es zeigt sich, wie zu erwarten, eine Verschiebung aller Frequenzen mit steigender Gitterkonstante nach unten. Im mittleren Teilbild sind die Dispersionskurven für  $a = 5.75$ ,  $a = 5.755$  und  $a = 5.76 \text{ \AA}$  dargestellt. Diese geringe Änderung der Gitterkonstante bringt eine kaum sichtbare Änderung in den Frequenzen mit sich, mit Ausnahme der niederstfrequenten  $X'_2$ -Mode. Dort zeigt sich ein lokales kritisches Weichwerden der Mode. Schließlich sind im unteren Teilbild die Moden für die Gitterkonstanten  $a = 5.77$ ,  $a = 5.8$  und  $a = 5.9 \text{ \AA}$  aufgezeigt.

Die Volumenabhängigkeit der niederstfrequenten  $X'_2$ -Mode bedarf spezieller Aufmerksamkeit. Schon bei Zimmertemperatur unterscheidet sich die theoretische harmonische Frequenz von der experimentellen (siehe Figur 4.6). Diese Mode scheint schon dort, neben der transversal akustischen Mode in der Nähe des Zonenrandes und der  $\Delta_5(\text{O}1)$ -Mode, besonders sensitiv auf Änderungen der Gitterkonstante zu reagieren.

Bei Betrachtungen der Dispersionskurven bei verschiedenen Volumina zeigt diese Mode besonderes Verhalten. Mit einer theoretischer Unterschätzung der experimentellen Gitterkonstanten um ca. 2% ist dabei ein Fehler in der Frequenz bis zu 18% zu erwarten. Für eine theoretische Gitterkonstante von  $a \approx 5.76 \text{ \AA}$  weit unterhalb der Schmelztemperatur von 1690 K [Boyc 79, Nayl 45], wird die  $X'_2$ -Modenfrequenz null (siehe mittlerer Teil der Abbildung 4.29). Ein etwas kleinerer Wert von  $5.62 \text{ \AA}$  wurde in Ref. [Boye 80] mit semiempirischen Potentialen erhalten. Dieses kritische Weichwerden ist beschränkt auf die unmittelbare Umgebung des X-Punktes. Auch außerhalb den Hauptsymmetrierichtungen ist dies der Fall, z.B. auch in Z-Richtung (siehe Abbildung 4.6).

Es wurde vermutet [Boye 80, Boye 81, Zhou 96], daß das stetige Weichwerden der  $X'_2$ -Mode mit dem Einsetzen der Ionenleitung in Verbindung steht, da beide Effekte bei vergleichbaren (ähnlichen) Temperaturen und Gitterkonstanten auftauchen. In dieser



**Abbildung 4.29:**  $\text{CaF}_2$ : Dispersionskurven für die Gitterkonstanten  $a = 5.463$ ,  $a = 5.59$  und  $a = 5.7 \text{ \AA}$  (oben), für  $a = 5.75$ ,  $a = 5.755$  und  $a = 5.76 \text{ \AA}$  (Mitte) und für  $a = 5.77$ ,  $a = 5.8$  und  $a = 5.9 \text{ \AA}$  (unten). Die Bezeichnungen der Moden sind Abb. 4.6 zu entnehmen.

Zonenrandmode bewegen sich ganze Ketten von  $\text{F}^-$ -Ionen in der Kubenachsenrichtung, während die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Ruhe bleiben, wie in Abbildung 4.9 gezeigt. Es ist anscheinend wichtig, daß sich benachbarte Ketten außer Phase bewegen. Die In-Phase-Bewegung solcher Ketten (gegen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen) taucht in der  $\Gamma_{15}(\text{LO})$ -Mode auf ( $X_1$ ); aber die Frequenz der LO-Mode ist ungefähr drei mal höher als die der  $X'_2$ -Mode, obwohl die effektive Masse der LO-Mode ungefähr zweimal so groß ist. Das läßt auf eine starke Kopplung der  $\text{F}^-$ -Ionen bei der gegenphasigen Bewegung benachbarter Ketten, wie in der  $X'_2$ -Mode vorhanden, schließen.

Als ein kollektives Phänomen impliziert das Weichwerden der  $X'_2$ -Mode die Instabilität des Gitters bei Bildung einer Überstruktur, die experimentell noch nicht beobachtet wurde. Möglicherweise unterdrücken thermische Fluktuationen diesen kollektiven Übergang, aber es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Instabilität mit der Superionenleitung in Verbindung steht, indem sie z.B. die lokale Bildung von Defektstrukturen unterstützt.

Wenn wir die  $X'_2$ -Moden-Instabilität ignorieren, dann führt eine weitere homogene Expansion des Kristalls zuerst zu einem Weichwerden des transversal akustischen Astes  $\Delta_5(A)$  bzw.  $\Sigma_4(A)$  am Zonenrand (in unserer Rechnung ca. bei 5.79-5.8 Å, siehe Abbildung 4.29, unteres Teilbild) und dann bei langen Wellenlängen, verbunden mit dem Weichwerden der scher-elastischen Konstanten  $c_{44}$  (bei ca. 5.84-5.85 Å). Im unteren Teilbild der Abbildung 4.29 ist das in der Kurve für  $a = 5.9$  Å der Fall. Diese Instabilität könnte mit dem Übergang vom kristallinen in den flüssigen Zustand in Verbindung stehen (Schmelzen). Hier, wie auch schon bei [Boye 80] der Fall, scheint die Schmelztemperatur im Vergleich zu Abbildung 4.5 überschätzt zu werden. Bei noch größeren Volumina, bei ca. 5.9 Å in Abbildung 4.29 unten, finden wir zuerst ein Weichwerden des transversal optischen Zweiges am X-Punkt (bei ebenfalls ca. 5.84-5.85 Å), später am  $\Gamma$ -Punkt. Letzteres ist eine Art von Weichwerden, die verbunden ist mit einem ferroelektrischen Phasenübergang mit divergierender statischer dielektrischer Konstante wie im leitenden Zustand. Ab einer Gitterkonstante von 5.9 Å befindet sich dann die transversale akustische Mode am Zonenrand unterhalb der  $\Delta_2$ -Mode.

Auf jeden Fall können unsere Berechnungen nur Hinweise auf Instabilitäten als Funktion des Volumens geben. In Experimenten sind Temperatur und Druck die externen Kontrollparameter. Aufgrund der Vernachlässigung anderer anharmonischer Effekte in der Rechnung ist es unmöglich, die theoretischen Volumina direkt in experimentelle Übergangstemperaturen zu übersetzen.

### Vergleich volumen- und temperaturabhängiger Frequenzen

Ein Zusammenhang zwischen der berechneten Volumenabhängigkeit der Frequenzen mit unseren, zum Teil im vorhergehenden Kapitel präsentierten, experimentellen Daten läßt sich leicht durch einen direkten Vergleich zwischen quadrierten theoretischen und experimentellen Frequenzen herstellen.

In Störungstheorie erster Ordnung ist die Verschiebung der Quadrate der Phononfrequenzen proportional zur Gitterkonstanten. Diese Abhängigkeit ist durch die bereits erwähnten Mode-Grüneisenparameter (Gleichung 2.27)

$$\gamma_\lambda = -\frac{d \ln \omega_\lambda}{d \ln V} = -\frac{1}{6} \frac{d \ln \omega_\lambda^2}{d \ln a} \quad (4.3)$$

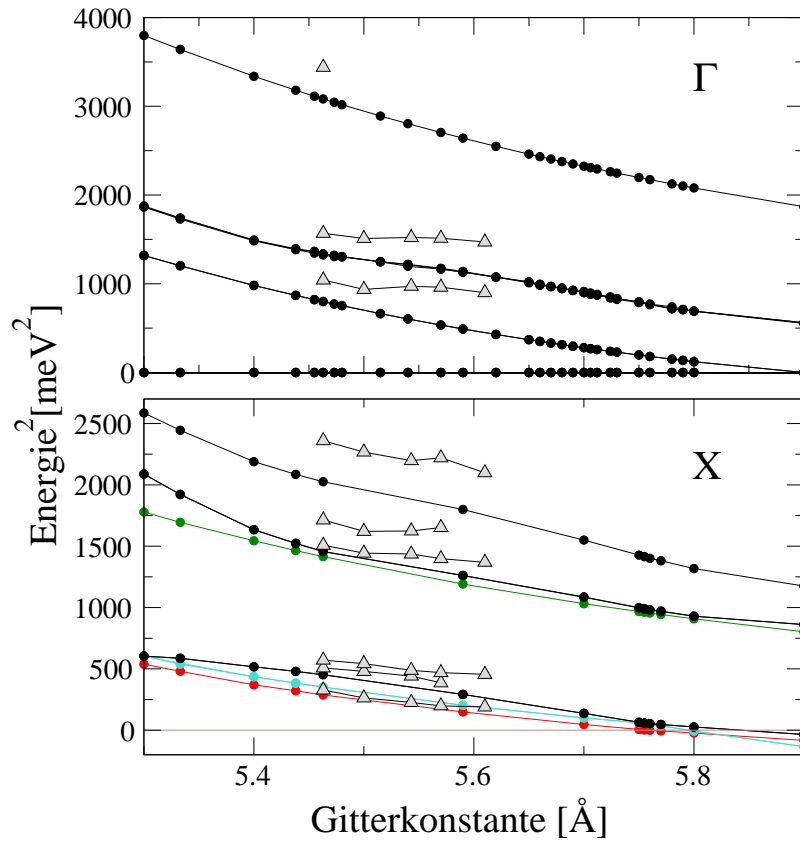
gegeben.

Abbildung 4.30 zeigt die theoretische Volumenabhängigkeit der quadrierten Modenfrequenzen am  $\Gamma$ - und X-Punkt der Brillouinzone über einen großen Bereich von Gitterkonstanten. Am  $\Gamma$ -Punkt ist von tiefer zu hoher Frequenz neben den akustischen Moden die  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ -,  $\Gamma'_{25}$ - und  $\Gamma'_{15}(\text{LO})$ -Mode zu sehen. Am X-Punkt sind die  $X'_2$ -,  $X_5$ -,  $X'_5$ -,  $X'_4$ -,  $X'_5$ - und die  $X_1$ -Mode dargestellt. Die  $X'_2$ -Mode, die ja diejenige Mode darstellt, in der nur die F-Atome schwingen, sowie die  $X_5$ - und  $X'_4$ -Mode, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einer anderen Farbe gezeichnet. Die Bezeichnungen der Moden sind Abbildung 4.6 zu entnehmen. Wie hier gut zu sehen ist, wird der Nulldurchgang am X-Punkt von der  $\Delta_2$ -Mode, bzw.  $X'_2$ -Mode, wie auch in Abbildung 4.29 gesehen, als erstes durchgeführt.

Thermische Expansionwerte [Toul 77]<sup>4</sup> wurden benutzt, um die Temperaturabhängigkeit unserer experimentellen Ergebnisse in eine Volumenabhängigkeit zu übersetzen. Bis ca. 673 K ( $\approx 5.5\text{\AA}$ ) sind experimentelle und theoretische Werte ungefähr parallel. Die fast lineare Abhängigkeit für  $\omega^2$  von  $a$ , wie für den Prozess (3) verlangt, wird mit Abbildung 4.30 innerhalb des experimentell erreichbaren Bereichs von Gitterkonstanten bestätigt. Die Abweichung der theoretischen Ergebnisse vom streng linearen Verhalten ist auf Terme höherer Ordnung zurückzuführen, z.B. hängen die Mode-Grüneisenparameter ihrerseits selbst vom Volumen ab. Diese Korrekturen sind in der  $X_1$ -Mode mit der höchsten Frequenz am offensichtlichsten. Die  $\omega^2(a)$ -Abhängigkeit zeigt für diese Mode sogar Abweichungen nicht nur in der Steigung, sondern auch in der Krümmung.

---

<sup>4</sup>Die Literaturwerte für die thermische Ausdehnung stimmen sehr gut mit der Temperaturabhängigkeit der in unseren INS-Experimenten gemessenen Gitterkonstanten überein



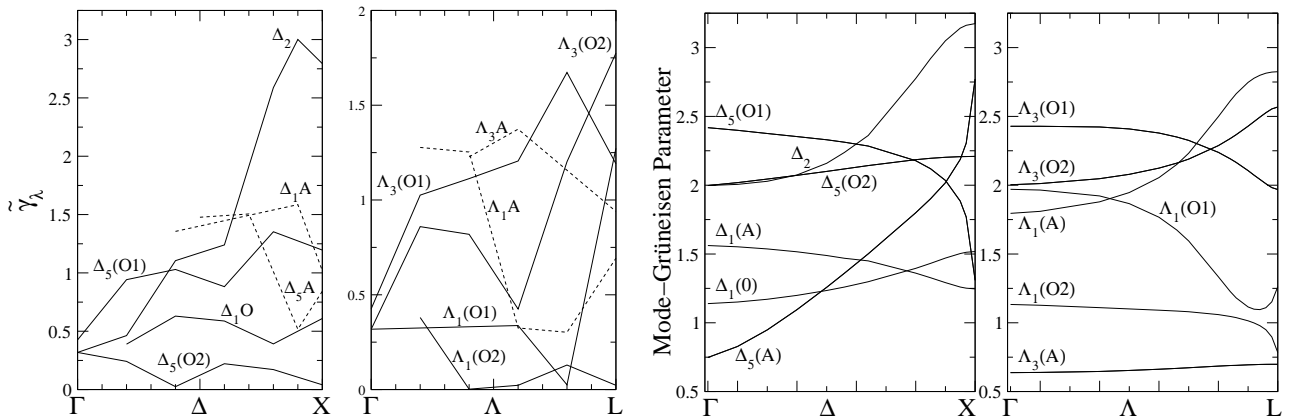
**Abbildung 4.30:**  $\text{CaF}_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der quadrierten Modenfrequenzen von  $\Gamma$ - und  $X$ -Punkt (gefüllte Symbole) im Vergleich mit experimentellen Daten (helle, offene Dreiecke) bei Zimmertemperatur, 673, 873, 1073 und 1273 K zeigen das fortlaufende Weichwerden verschiedener Moden.

Die Tatsache, daß die LDA die experimentelle Gitterkonstante um ca.  $0.13 \text{ \AA}$  unterschätzt, führt zu einer horizontalen Versetzung der theoretischen gegen die experimentellen Kurven. Berücksichtigt man diese Versetzung, so stimmen theoretische und experimentelle Frequenzverschiebung bei tieferen Temperaturen gut überein, d.h. bei kleineren Gitterkonstanten. Während die Krümmung der theoretischen und experimentellen Kurven in Abbildung 4.30 im allgemeinen für die Moden am  $X$ -Punkt übereinstimmen, ist dem nicht so für die Moden am  $\Gamma$ -Punkt. Das legt den Schluß nahe, daß, auch wenn das Weichwerden bei hohen Temperaturen, d.h. bei großer Gitterkonstante, durch die Theorie leicht überschätzt zu werden scheint, die meisten anharmonischen Beiträge für die Moden am  $X$ -Punkt mit dem Effekt der thermischen Ausdehnung beschrieben werden können und daß die Beiträge anderer anharmonischer Prozesse für die Moden am  $X$ -Punkt entweder schwach sind oder sich annähernd auslöschen,

hingegen aber durchaus für die  $\Gamma$ -Punkts-Moden wichtig sind, zumindest bei höheren Temperaturen.

### Grüneisenparameter

Aus der Volumenabhängigkeit der Frequenzen lassen sich die Mode-Grüneisenparameter nach Gleichung 4.3 berechnen. Um die Beiträge der anharmonischen Prozesse zur Frequenzverschiebung vom dritten Prozess der thermischen Ausdehnung zu diskriminieren, werden die berechneten Grüneisenparameter mit den Parametern  $\tilde{\gamma}$  aus Abschnitt 4.1.7 verglichen, die aus der Temperaturabhängigkeit der experimentellen Frequenzen nach Gleichung 4.1 erhalten wurden. Diese sind auf der linken Seite von Abbildung 4.31 dargestellt. Die theoretischen Mode-Grüneisenparameter, basierend auf den theoretischen Gitterkonstanten, sind im rechten Teil der Abbildung 4.31 für alle Moden, ebenfalls entlang der  $[001]$ - ( $\Delta$ ) und  $[111]$ - ( $\Lambda$ ) Richtung, angegeben.



**Abbildung 4.31:**  $\text{CaF}_2$ : Experimentelle temperaturabhängige Frequenzen (links) im Vergleich zur theoretischen Wellenvektorabhängigkeit der Mode-Grüneisenparameter (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden links die Kurven der akustischen Moden gestrichelt gezeichnet. Die Bezeichnungen der Zweige sind dieselben wie in Abbildung 4.6 der Dispersionskurven.

Berechnungen basierend auf dem Schalenmodell [Rupp 72] resultieren in sehr ähnlichen Ergebnissen, auch wenn die Bezeichnungen  $O1 \leftrightarrow O2$  (frei wählbar) ausgetauscht wurden. Die dort angegebenen Werte für  $\gamma_{TO} = 2.29$ ,  $\gamma_{LO} = 0.78$  und  $\gamma_{\text{Raman}} = 1.83$  stimmen gut mit unseren Werten 2.42 ( $\Delta_5(O1)$ ), 1.14 ( $\Delta_1(O)$ ) bzw. 2.00 ( $\Delta_2$ ) überein. Die Ergebnisse der Rechnungen mit einem Modellpotential [Govi 80] hingegen zeigen nur wenig Ähnlichkeiten.



Wir wenden unsere Aufmerksamkeit nun zuerst spezifischen Moden der volumenabhängigen Rechnung zu. Experimentelle Vergleichswerte aus der Literatur sind nur am  $\Gamma$ -Punkt vorhanden.

Der Wert von  $\gamma_{\text{Raman}} = 2.0$  für die  $\Gamma'_{25}$  Ramanmode  $\Delta_2$  ist nur wenig größer als die experimentellen Werte 1.9 [Mitr], 1.8 [Kess 74] und 1.47 [Kour 89] aus Druckexperimenten; der Wert  $\gamma_{\text{Raman}} = 1.25$ , abgeleitet aus Temperaturabhängigkeit [Mead 77], ist viel kleiner, aber unsere Abschätzung unter der Verwendung der Daten aus Ref. [Elli 78] ergibt einen ähnlichen Wert.

Der Wert  $\gamma_{\text{TO}} = 2.4$  für die  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ -Mode ( $\Delta_5(\text{O1})$ ) liegt zwischen den experimentellen Werten 3.2 [Lown 71] und 1.8 [Ferr 71] aus Druckexperimenten. Aus temperaturabhängigen Daten [Lown 71] schätzen wir  $\tilde{\gamma}_{\text{TO}} = 2.3$  ab. Aus denselben Daten läßt sich auch  $\tilde{\gamma}_{\text{LO}} = 0.35$  für die  $\Gamma_{15}(\text{LO})$ -Mode extrahieren, zu vergleichen mit unserem Wert von  $\gamma_{\text{LO}} = 1.15$ .

Shanker et al. [Shan 83] berechneten ein  $\gamma_{\text{TO}} = 2.72$  aus der Mott-Littleton-Theorie. Dutt et al. [Dutt 85a] erhalten unter Verwendung experimenteller Daten aus dort zitierten Referenzen und Modellrechnungen  $\gamma_{\text{TO}} = 2.52$ , auch in guter Übereinstimmung mit unserem Resultat, wie auch ihr Wert von 1.01 für  $\gamma_{\text{LO}}$ . Modellrechnungen [Dutt 86] liefern einen großen Wertebereich,  $1.2 < \gamma_{\text{TO}} < 3.2$  und  $0.65 < \gamma_{\text{LO}} < 1.7$ .

Für die akustischen Moden des Zonenzentrums in  $[100]$ -Richtung finden wir  $\gamma_{\text{TA}_{[100]}} = 0.75$  für die transversalen und  $\gamma_{\text{LA}_{[100]}} = 1.56$  für die longitudinalen Moden, wo Druckultraschallexperimente [Wong 67]  $\gamma_{\text{TA}_{[100]}} = 1.41$  bzw.  $\gamma_{\text{LA}_{[100]}} = 1.34$  ergeben. Aus Messungen der thermischen Expansion [Whit 80] wird ein im Vergleich zu unseren Werten zu großer Wert von 1.4 für die TA-Mode  $\Delta_5(\text{A})$  bei  $\Gamma$  erhalten.

Für die  $[111]$ -Richtung ergibt sich  $\gamma_{\text{TA}_{[111]}} = 0.64$  für die transversale und  $\gamma_{\text{LA}_{[111]}} = 1.80$  für die longitudinale Mode in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten  $\gamma_{\text{TA}_{[111]}} = 0.627$  und  $\gamma_{\text{LA}_{[111]}} = 1.94$ .

Aus der guten Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Mode-Grüneisenparameter am Brillouinzonezentrum schließen wir, daß die vorhergesagten Grüneisenparameter in der gesamten Brillouinzone realistisch sind. Andererseits wurde ja bereits auf die experimentellen Fehlerbalken in Abschnitt 4.1.7 hingewiesen. Der folgende Vergleich der experimentellen  $\tilde{\gamma}_\lambda$  aus Abbildung 4.13 mit den theoretischen  $\gamma_\lambda$  von Abbildung 4.31 muß deshalb mit Vorsicht genossen werden. Auch sollte man berücksichtigen, daß die Prozesse (1) und (2) sehr wohl zu  $\tilde{\gamma}_\lambda$  beitragen, aber nicht zu  $\gamma_\lambda$ .

Die Werte von  $\tilde{\gamma}_\lambda$  und  $\gamma_\lambda$  überspannen einen vergleichbaren Bereich, und Vorzeichen und Stärke der Krümmung der Kurven für die optischen Moden (als Funktion

des Wellenvektors) stimmen im allgemeinen überein, mit Ausnahme der  $\Delta_5(\text{O1})$  und  $\Lambda_3(\text{O1})$  TO-Zweige, die entgegengesetzte Steigungen haben.

Aufgrund der relativ großen, allerdings unbekannten, Fehlerbalken wegen ungewöhnlich großer Spektralbanden und Kontaminierung von starker elastischer Streuung der  $\tilde{\gamma}_\lambda$ -Daten extrapoliert  $\tilde{\gamma}_{\text{TO}}$  im  $\Delta_5(\text{O1})$ -Zweig mehr zu 1.0 als zum gefitteten Wert von 0.5 wie in Abbildung 4.31 gezeigt. Aus Reflektivitätsmessungen [Lown 71] leiten wir  $\tilde{\gamma}_{\text{TO}} \approx 2.3$  und  $\tilde{\gamma}_{\text{LO}} \approx 0.35$  ab, aus Ramanmessungen  $\tilde{\gamma}_{\text{Raman}} \approx 1.0$  oder höher aus Referenz [Elli 78].

Der offensichtlichste Unterschied erscheint nahe des Brillouinzonenzentrums, wo  $\tilde{\gamma}_\lambda$  im allgemeinen kleinere Werte als  $\gamma_\lambda$  ergibt und so auf beträchtliche positive Beiträge der Prozesse (1) und (2) bei großen Wellenlängen hinweist. Am X-Punkt besteht der größte Unterschied zwischen den beiden Parametern für die  $X'_5$ -Mode am  $\Delta_5(\text{O2})$ -Ast und die  $X_5$ -Mode am  $\Delta_5(\text{A})$ -Ast.

Nahe dem L-Punkt gibt es einen Hinweis auf einen besonders starken Beitrag der Prozesse (1) und (2) zur Frequenzverschiebung nur für den  $\Lambda_1(\text{A})$ -Ast. Der einzige negative Beitrag zur Verschiebung erscheint für den  $\Lambda_3(\text{A})$ -Ast. Aber zumindest für die Moden mit kürzerer Wellenlänge dominiert der Beitrag des Prozesses (3) über denjenigen der Prozesse (1) und (2). Im Besonderen ist vor allem die Verschiebung der  $X'_5$ -Mode auf dem  $\Delta_5(\text{O1})$ -Ast am Zonenrand und der  $X'_2$ -Mode am  $\Delta_2$ -Ast durch den Effekt des Prozesses (3) allein erklärbar. Letzterer hebt sich in Abbildung 4.8, welche die Dispersion bei verschiedenen Temperaturen zeigt, schon dadurch hervor, daß die größte Verschiebung in der Frequenz mit der Temperatur in der niederstfrequenten Mode am Zonenrand gefunden werden kann, auch wenn diese Frequenz nur wenig kleiner als die der anderen beiden Niederfrequenzmoden ist.

Für den Unterschied zwischen  $\tilde{\gamma}_\lambda$  und  $\gamma_\lambda$ , für den nun die Beiträge der Prozesse (1) und (2) verantwortlich gemacht werden können, die zu  $\tilde{\gamma}_\lambda$ , aber nicht zu  $\gamma_\lambda$  beitragen, wird man für eine quantitativere Aussage spätere Untersuchungen abwarten müssen.

### Elektronische Bandstruktur bei Volumenänderung

Bei der hier untersuchten Volumenausdehnung wird die Kristallstruktur nicht geändert und der Kristall bleibt ein Isolator. Mit geringfügig geänderter Gitterkonstante (ca.  $a = 5.4 \text{ \AA}$ ) verschieben sich zuerst die Leitungsbänder etwas nach oben, die Valenzbänder ändern sich nicht. Bei größerer Gitterkonstante (bei ca.  $a = 5.7 \text{ \AA}$ ) schließlich schieben die Leitungsbänder nach unten, d.h. die Bandlücke wird kleiner. Auch das gesamte

Spektrum der Leitungsbänder, etwas weniger das der Valenzbänder, schiebt sich zusammen. Mit zunehmender Gitterkonstante nimmt die Bandlücke ab und, wie es von der elementaren Theorie her sein sollte, nimmt auch die Breite der Bänder ab, so daß bei großen Abständen Atomniveaus entstehen würden. Die indirekte Bandlücke bleibt aber erhalten.

#### 4.2.6 Zweiphononen-Zustandsdichte und Linienbreite

Die Einphononen-Zustandsdichte beschreibt die Zahl der Zustände in einem bestimmten Frequenzintervall einer gegebenen Dispersion  $\omega_j(\vec{k})$ . Dazu wird das Integral über eine Fläche konstanter Frequenz  $\omega$  im  $\vec{k}$ -Raum ausgeführt:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{k}j} \int \frac{dS_{\omega_j(\vec{k})}}{|\nabla_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})|} \quad (4.4)$$

Eine flachere Dispersion gibt also einen größeren Beitrag zur Zustandsdichte.

Das Programm zur Berechnung der Zustandsdichten wurde von G. Deinzer zur Verfügung gestellt und auf die Anwendung mit ABINIT angepaßt. Mittlerweile stehen Programme ähnlicher Form auch in den frei erhältlichen Programmen ABINIT oder PWSCF zur Verfügung.

Nach Lehmann et al. [Lehm 72] und Gilat et al. [Gila 75] wird dabei die irreduzible Brillouinzone in nichtüberlappende Tetraeder aufgeteilt, an deren Ecken die Frequenzen berechnet und innerhalb jedes Tetraeders linear interpoliert werden. So kann der Gradient im Nenner durch einen Vektor  $\vec{b}$  dargestellt werden. Mit einer Funktion  $f(\omega)$ , die den Schnitt der Fläche konstanter Frequenz mit dem Tetraeder bezeichnet, kann die Zustandsdichte geschrieben werden:

$$D(\omega) = f(\omega)/|\vec{b}|. \quad (4.5)$$

Somit kann die Integration analytisch und unter Vermeidung einer Histogramm-Methode durchgeführt werden. Die in dieser Weise berechnete Einphononen-Zustandsdichte befindet sich zusammen mit der Dispersion in Abbildung 4.6.

Im folgenden soll nun die Linienbreite der Phononen in  $\text{CaF}_2$  an speziellen Punkten wie Zonenmitte und Zonenrand untersucht werden, ganz analog zu den experimentellen Auswertungen in Abschnitt 4.1.7.

Die Breite eines Phonons mit Quantenzahl  $\lambda_0 \equiv (\vec{k}_0, j_0)$ , mit  $\vec{k}_0$  als Wellenzahl und  $j_0$  als Zweigindex, und der Frequenz  $\omega_0$  wird verursacht durch Zerfallsprozesse (die anderen beiden in Abschnitt 4.2.4 erwähnten Prozesse tragen nur zur Verschiebung bei). In Störungstheorie niedrigster Ordnung ist die entsprechende Dämpfungsfunktion nach Gleichung (2.23) für  $\omega \geq 0$  proportional zu

$$\begin{aligned} \Gamma_{\lambda_0}(\omega) &\propto \sum_{\lambda_1 \lambda_2} |\Phi(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)|^2 \\ &\times [(1 + n_1 + n_2) \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) \\ &\quad + (n_2 - n_1) \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega)] . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Hier ist  $\Phi(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$  die anharmonische Kopplungskonstante. Die explizite Temperaturabhängigkeit von  $\Gamma_{\lambda_0}(\omega)$  kommt aus den Bose-Besetzungszahlen

$$n_i = [\exp(\hbar\omega_i/k_B T) - 1]^{-1} .$$

Der Ausdruck (4.6) für  $\Gamma_{\lambda_0}$  enthält zwei Terme: Der erste Term in den eckigen Klammern beschreibt die Vernichtung des betrachteten Phonons (mit Quantenzahl  $\lambda_0$ ) bei simultaner Erzeugung von zwei anderen Phononen ( $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ ) bzw. umgekehrt, der sogenannte Summationsprozeß; der zweite Term beschreibt die Vernichtung des Phonons ( $\lambda_0$ ) zusammen mit einem weiteren ( $\lambda_2$ ), um ein drittes ( $\lambda_1$ ) zu erzeugen oder umgekehrt, der sogenannte Differenzprozess. Die Differenzprozesse besitzen eine Abschneideenergie gegeben durch die Einphonon-Maximalfrequenz und verschwinden bei niedrigsten Temperaturen wegen  $n_i \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ . Die Summationsprozesse haben eine Abschneideenergie beim Doppelten der maximalen Phononfrequenz.

Die Phonondämpfungskonstante ist näherungsweise<sup>5,6</sup> gegeben durch  $\Gamma_{\lambda_0}(\omega_0)$ , das ist die Dämpfungsfunktion genommen an der Frequenz  $\omega = \omega_0$ . Wenn in einer groben Näherung angenommen wird, daß die anharmonische Kopplungskonstante  $\Phi(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$  in Gleichung (4.6) nicht von den Quantenzahlen  $\lambda_i = (\vec{k}_i, j_i)$  abhängen, mit Ausnahme der Quasi-Impulserhaltung, dann ist die Phononbreite  $\Gamma_{\lambda_0}$  proportional zur Zweiphononen-Zustandsdichte

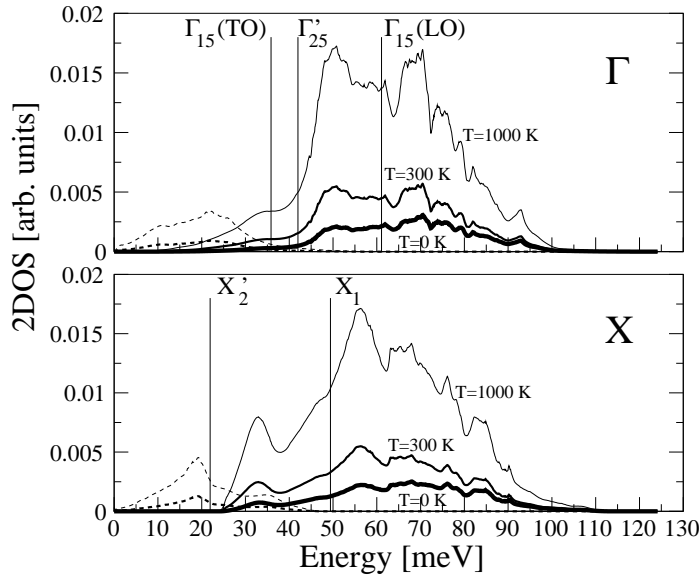
$$\begin{aligned} D_{\vec{k}_0}(\omega) &= \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}_0, \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G}} \\ &\times [(1 + n_1 + n_2) \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) \\ &\quad + (n_2 - n_1) \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega)] , \end{aligned} \quad (4.7)$$

<sup>5</sup>Dieser Näherung liegt die Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der Dämpfung und Verschiebungsfunktionen innerhalb des Frequenzbereichs der Spektrallinie zugrunde

<sup>6</sup>Für größere Anharmonizitäten und in einer selbstkonsistenten Phonentheorie würde man  $\Gamma_{\lambda_0}(\Omega_0)$  bei der anharmonisch verschobenen Frequenz  $\Omega_0$  brauchen. Das liegt jedoch jenseits des für diese Arbeit gesteckten Ziels.

hier gewichtet mit den thermischen Besetzungszahlen.  $\vec{G}$  ist dabei ein reziproker Gittervektor. In dieser Näherung ist  $D_{\vec{k}_0}(\omega)$  unabhängig vom Zweigindex  $j_0$ , ebenso wie die Dämpfungsfunktion, während die Dämpfungskonstante  $\Gamma_{\lambda_0}(\omega_0) \propto D_{\vec{k}_0}(\omega_0)$  sehr wohl indirekt vom Zweig durch die Frequenz  $\omega_0$  abhängt.

Die Berechnung der Zweiphononen-Zustandsdichten erfolgt mit dem anfangs beschriebenen Verfahren wie im Programm von G. Deinzer implementiert, siehe dazu auch [Dein 02]. Das Ergebnis ist für den  $\Gamma$ - und X-Punkt für verschiedene Temperaturen im oberen bzw. unteren Teil der Abbildung 4.32 gezeigt.



**Abbildung 4.32:**  $\text{CaF}_2$ : Gewichtete Zweiphononen-Zustandsdichte  $D_{\vec{k}_0}(\omega)$  nach Gleichung (4.7) für Phononwellenvektor  $\vec{k}_0$  am  $\Gamma$ -Punkt (obere Tafel) und dem X-Punkt (untere Tafel) für die theoretische Gleichgewichtsgitterkonstante. Gezeigt sind Beiträge aus Summationsprozessen (durchgezogene Linien) und Differenzprozessen (gestrichelte Linien). Die vertikalen Balken zeigen die Position der Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt und der niedrigsten und höchsten Frequenz am X-Punkt (als die Endpunkte der Dispersionszweige mit den Bezeichnungen aus Abbildung 4.6).

Wir wollen nun die Linienbreite mit Hilfe von Ausdruck (4.7) analysieren, beginnend beim  $\Gamma$ -Punkt. Da die Zweiphononen-Zustandsdichte bei der  $\Gamma'_{25}$  Ramanmodenfrequenz nur etwas größer als die der  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ -Modenfrequenz ist (siehe den oberen Teil der Abbildung 4.32), sollte die Linienbreite der Ramanmode in dieser Näherung nur wenig größer als die der TO-Mode sein. Das wird tatsächlich auch beobachtet, wie

aus Abbildung 4.12 ersichtlich. Desweiteren sollte in dieser Näherung auch die Breite der  $\Gamma_{15}(\text{LO})$ -Mode um ungefähr einen Faktor 4 und 3 größer als die der  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ - bzw. der  $\Gamma'_{25}$ -Ramanmode sein. In guter Übereinstimmung mit dieser Vorhersage ergibt das Experiment bei hohen Temperaturen einen Faktor 3.7 und 3 für den Vergleich der Breiten der  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ - bzw. der  $\Gamma'_{25}$ -Ramanmode.

Im Bereich der niederfrequenten  $X'_2$ -Mode, die eine berechnete Energie von 21.9 meV besitzt, verschwindet der Beitrag der Summationsprozesse zur Zweiphononen-Zustandsdichte. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache begründet, daß wegen der tiefen Frequenz und der negativen Krümmung der transversal akustischen Dispersionsblatts (s. Abbildung 4.24) Energie- und Impulserhaltung nicht gleichzeitig erfüllt werden können. Deshalb setzt sich die Breite der  $X'_2$ -Mode nur aus Differenzprozessen zusammen, und dieser Beitrag ist sehr gering bei niedrigen Temperaturen. Anders gesagt, es existieren nur sehr wenige Zerfallskanäle für die niederfrequenten Moden, und konsequenterweise sollte die Breite dieser Moden deshalb sehr viel kleiner sein als diejenige höherfrequenter Moden. Während nun aber das Verhältnis der experimentellen Halbwertsbreiten von  $X'_2$ - und  $X_1$ -Mode sich grob auf ungefähr 1:1 beläuft (vgl. Abbildung 4.12), folgt aus der theoretischen Zweiphononen-Zustandsdichte bei diesen beiden Frequenzen eher ein Verhältnis von 1:5 bei 300 K und von 1:4 bei 1000 K (vgl. hierzu Abbildung 4.32). Dieser Unterschied weist auf eine besonders große anharmonische Kopplungskonstante  $\Phi(\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2)$  hin, wobei  $\lambda_0$  die  $X'_2$ -Mode bezeichnet. Daß die Zweiphononen-Zustandsdichte bei niedrigen Temperaturen keinen Beitrag zur Linienbreite der untersten Zonenrandmode liefert, wurde auch von Deinzer [Dein 02] für Si und Ge gefunden.

Für  $k_B T \gg \hbar\omega$  hängen die Bosefaktoren und somit die Zweiphononen-Zustandsdichte linear von der Temperatur ab. Das ist genau das Verhalten, welches wir oberhalb von ungefähr 600 K im Experiment für die Breiten der Phononanregungen beobachten, vgl. Abbildung 4.12. Die Temperaturabhängigkeit dieser Breiten kann dort somit allein mit der Zweiphononen-Zustandsdichte erklärt werden, ohne Prozesse höherer Ordnung.

Auch kann mit der theoretischen Zustandsdichte die zusätzliche Anregung in unseren gemessenen Daten bei ca. 20 meV bei hohen Temperaturen in Abbildung 4.10 erklärt werden, da die Differenzprozesse am X-Punkt einen Beitrag zur Zweiphononen-Zustandsdichte nahe dieser Frequenz ergeben.

Ein Vergleich mit den gemessenen Zustandsdichten, Abbildung 4.18, sollte allerdings überwiegend mit der Einphononen-Zustandsdichte, Abbildung 4.6, erfolgen, da Mehrphononen-Zustandsdichten im allgemeinen nur einen geringen Beitrag liefern. Dies gilt für alle experimentellen Zustandsdichten. Außerdem werden hier nur einzelne Punk-

te im reziproken Raum ( $X$  und  $\Gamma$ ) sowie nur der Beitrag der Linienbreite berechnet. Dennoch zeigt ein Vergleich mit Ramanspektren zweiter Ordnung bei Zimmertemperatur und 77 K [Kris 72] qualitativ vergleichbares Verhalten wie die berechnete Zweiphononen-Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt (Abbildung 4.32).

#### 4.2.7 Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstante und der Bornschen effektiven Ladungen

Bereits in § 2 wurde auf die Relevanz des makroskopischen elektrischen Feldes und der daraus resultierenden Aufspaltung longitudinaler und transversaler Moden im Zonenzentrum verwiesen.

In  $\text{CaF}_2$  gibt es im Zonenzentrum der Brillouinzone eine dreifach entartete Raman-aktive Mode bei ca. 42 meV ( $\Gamma'_{25}$ ) (siehe Abbildung 4.6), und eine ursprünglich dreifach entartete Mode bei ca. 35 meV ( $\Gamma_{15}(\text{TO})$ ), die infrarotaktiv ist. Von dieser Mode spaltet dann aufgrund der LO-TO-Aufspaltung die oberste Mode bei ca. 60 meV ( $\Gamma_{15}(\text{LO})$ ) ab.  $\text{CaF}_2$  zeigt eine relativ große LO-TO-Aufspaltung, die mit Gleichung (2.19) gegeben ist oder durch

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{1}{\mu v_0} \frac{(Z^* e)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \quad (4.8)$$

(mit  $\hbar\omega_{\text{LO}} \approx 60$  meV,  $\hbar\omega_{\text{TO}} \approx 30$  meV, vgl. Abb. 4.6), verursacht durch große effektive Ladungen mit  $Z^* = Z_{\text{Ca}}^* = -2Z_{\text{F}}^*$ .

Mit den Methoden der linearen-Antwort-Technik sind die effektiven Ladungen  $Z^*$  und die hochfrequente dielektrische Konstante (DK)  $\varepsilon_\infty$  zugänglich, vgl. hierzu Abschnitt 2.5. Tabelle 4.4 zeigt einen Vergleich dieser Größen aus Experiment und verschiedenen theoretischen Arbeiten.

Unsere Rechnungen ergeben für die effektive Ladung  $Z^* = 2.373$  beim theoretischen Grundzustandsvolumen  $V = 256$  a.u., siehe Tabelle 4.4, und überschätzen somit alle anderen aufgeführten Werte. Dennoch liegt der Wert nahe am Ergebnis, das mit TM-Pseudopotentialen, ebenfalls mit ABINIT, erhalten wurde, welches aufgrund des verwendeten Pseudopotentials kleinere Werte ergibt [Vers 03]. Der Unterschied der ebenfalls mit ABINIT und HGH-Pseudopotentialen erhaltenen Werte von Verstraete et al. [Vers 03] mag an der dort verwendeten um 10 Ha geringeren Abschneideenergie liegen.

Abbildung 4.33 zeigt die berechnete Änderung der effektiven Ladung in Abhängigkeit vom Volumen. Diese Abhängigkeit zeigt eindeutig ein nichtlineares Verhalten.

Tabelle 4.4:  $\text{CaF}_2$ : Berechnete (DFT) und experimentelle Ergebnisse für die Hochfrequenz-DK  $\epsilon_\infty$  und effektive Ladung  $Z^*$ .

Methode	a[Å]	$Z^*$	$\epsilon_\infty$
ABINIT(HGH) <sup>6</sup>	5.33	2.373	2.378
ABINIT(HGH) <sup>7</sup>	5.46	2.36	2.32
ABINIT(TM-LDA) <sup>7</sup>	5.46	2.18	2.06
ABINIT(TM-GGA) <sup>7</sup>	5.46	2.18	2.03
DFT-GGA <sup>8</sup>	5.464		2.12
OLCAO-LDA <sup>9</sup>	5.46		2.02
OLCAO-LDA (SIC) <sup>9</sup>	5.46		1.80
Exp. (300 K) <sup>10</sup>	5.463		2.045
Exp. (295 K) <sup>11</sup>	5.450		2.056

<sup>6</sup>Diese Arbeit.

<sup>7</sup>Referenz [Vers 03].

<sup>8</sup>Referenz [Shir 98].

<sup>9</sup>OLCAO, Referenz [Gan 92, Chin 95].

<sup>10</sup>Referenz [Kais 62].

<sup>11</sup>Referenz [Sama 76].

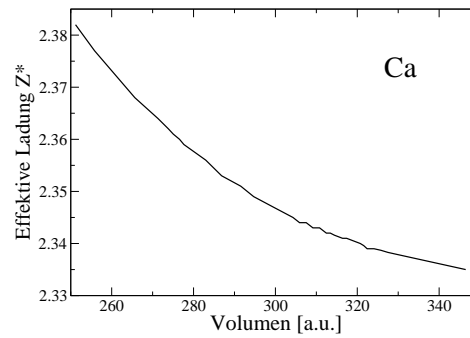
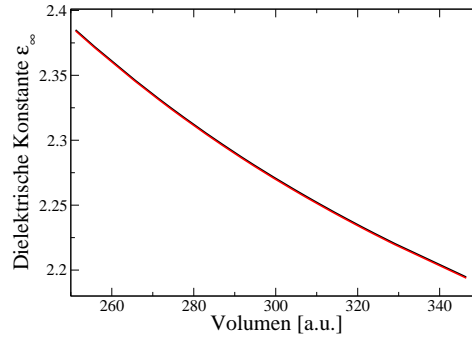


Abbildung 4.33:  $\text{CaF}_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der effektiven Ladung  $Z_{\text{Ca}}^*$  des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions.

Die Tatsache, daß die effektiven Ladungen größer als die nominalen ionischen Ladungen  $Z_{\text{Ca}} = 2$  sind, scheint mehr ein Indiz für eine elektronische Anti-Abschirmung als ein Abschirmungseffekt für die  $\Gamma_{15}$ -Schwingungen zu sein.



Für die Hochfrequenz-DK finden wir  $\epsilon_\infty = 2.378$  beim Grundzustandsvolumen 256 a.u., siehe Tabelle 4.4. Die mit den TM-Pseudopotentialen erhaltenen Resultate unterscheiden sich wie auch schon im Falle der effektiven Ladung von den Ergebnissen mit den HGH-Pseudopotentialen, sind aber in Übereinstimmung mit anderen DFT-Rechnungen [Shir 98, Gan 92, Chin 95] und den Experimenten, beschreiben dafür allerdings dynamische Eigenschaften schlechter. Eine GGA-Rechnung [Shir 98] resultiert in  $\epsilon_\infty = 2.12$ , eine OLCAO-LDA-Rechnung [Gan 92, Chin 95] gibt  $\epsilon_\infty = 2.02$  ( $\epsilon_\infty = 1.80$  mit SIC). Der experimentelle Wert wird mit  $\epsilon_\infty = 2.045$  [Kais 62] bzw.  $\epsilon_\infty = 2.056$  [Sama 76] angegeben. Eine semi-empirische Bindungssorbitalrechnung [Line 90] liefert  $\epsilon_\infty = 2.04$ . Die LDA- und GGA-Werte sind typischerweise größer als die experimentellen Werte [Kais 62].



**Abbildung 4.34:**  $\text{CaF}_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstanten  $\epsilon_\infty$ .

Abbildung 4.34 zeigt die berechnete Volumenabhängigkeit der Hochfrequenz-DK. Wie auch schon für die effektive Ladung ergibt sich auch für die hochfrequente dielektrische Konstante wie zu erwarten ein nichtlineares Verhalten in Abhängigkeit vom Volumen. Die Volumenableitung der dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$  in der Form  $-\alpha V \frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial V} 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich hier zu 0.508 im Vergleich zu 0.33 aus Modellrechnungen [Shan 83]. Aus  $V \frac{d\epsilon_\infty}{dV}$  erhalten wir -0.683 in guter Übereinstimmung mit dem Wert -0.57 von Dutt et al. [Dutt 85a].

Im Gegensatz zu den im allgemeinen in Druckexperimenten gemachten Annahmen erweist sich die Volumenabhängigkeit der dielektrischen Konstanten und noch viel mehr die der effektiven Ladungen als nicht linear, was einen Hinweis auf die Bedeutung von Prozessen jenseits von Störungstheorie niedrigster Ordnung für diese Größen liefert. Am theoretischen Gleichgewichtsvolumen finden wir  $(d \ln |Z^*|)/(d \ln V) \approx 0.10$ , aus

Druckexperimenten [Lown 71] wird der Wert 0.5 abgeleitet. Für diese Diskrepanz haben wir keine Erklärung.

#### 4.2.8 Optische Eigenschaften: Pockelskonstanten

Die immer weitergehende Miniaturisierung in der Halbleiter-Industrie macht für die verwendeten Lithografie-Systeme immer kleinere Wellenlängen des Lichts nötig.  $\text{CaF}_2$  erweist sich dabei dank seiner großen Bandlücke als geeignetes Material zur Herstellung von Linsen für den fernen Vakuum-Ultraviolettbereich (VUV,  $\leq 200$  nm) [Levi 03, Letz 04]. Desweiteren lassen sich  $\text{CaF}_2$ -Kristalle leicht groß und homogen wachsen und sind perfekt kubisch, eine Voraussetzung für isotrope optische Eigenschaften.

Für definierte Optiken ist natürlich die Kenntnis der Änderungen der optischen Eigenschaften wie des Brechungsindex mit z.B. Temperatur oder Volumenänderung unerlässlich. An dieser Stelle kann an die Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte angeschlossen werden. Die Änderung des Volumens eines Kristalls ist nur eine Form von Verzerrung. Es können weitere Verzerrungsformen gedacht werden, die je sowohl zu einer Änderung der Frequenzen als auch der hochfrequenten dielektrischen Konstanten führen.

Allgemein werden die Änderungen des Brechungsindex eines Kristalls bzw. der dielektrischen Konstante oder Suszeptibilität mit Verzerrung oder Spannung durch den Tensor der photo-elastischen Konstanten wiedergegeben. Er ist, wie der Tensor der elastischen Konstanten, ein Tensor vierter Stufe. Diese Pockelskonstanten  $p_{ijkl}$  heißen auch opto-elastische oder elasto-optische Konstanten, mit jeweils verschiedener Normierung. Ihre allgemeine Definition lautet:

$$\delta\epsilon_{ij} = -\epsilon^2 p_{ijkl} e_{kl}, \quad (4.9)$$

wobei hier die Einsteinsche Summenkonvention Anwendung findet, d.h. über alle doppelt vorkommenden Indizes wird summiert.

Die Verzerrung  $e_{kl}$  ist die Antwort des Kristalls auf einen äußeren Einfluß, die sich in der dielektrischen Konstanten  $\epsilon$  äußert. Der allgemeine Verzerrungstensor ist gegeben durch  $e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ , wobei  $u_i$  die Verschiebung an einem Punkt  $x_j$  ist. Die Diagonalelemente entsprechen Dehnungen und Stauchungen, die Nebendiagonalelemente Scherungen. Der symmetrische Teil  $\eta_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji})$  des Tensors stellt Verzerrung dar, und der antisymmetrischen Anteil,  $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji})$ , der in unserem Fall nicht vorkommt, würde einer Rotation entsprechen. Es wird im folgenden davon ausgegangen, daß bei kleinen

Verzerrungen nur ein linearer Effekt betrachtet werden muß.

Die Pockelskonstanten  $p_{ijkl}$  werden im allgemeinen in der Voigtschen Notierung angegeben, das heisst mit zwei Indizes. Größen, die symmetrisch in den Indexpaaren  $(i,j)$  oder  $(k,l)$  sind, d.h. die sich bei Vertauschen  $i \leftrightarrow k, j \leftrightarrow l$  nicht ändern, lassen sich einfacher indizieren, so daß sich insgesamt sechs unabhängige Komponenten ergeben [Ludw 70], siehe Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Die Voigtsche Notierung.

$ij$	11	22	33	23=32	31=13	12=21
	1	2	3	4	5	6

In der kubischen Symmetrie  $m\bar{3}m$ , zu der auch die Fluorite wie  $\text{CaF}_2$  gehören, gibt es nur drei unabhängige Komponenten  $p_{11}$ ,  $p_{12}$  und  $p_{44}$  [Nye 69], die sich unter der vereinfachten Annahme, daß die Kubenachsen entlang der kartesischen Richtungen liegen, schreiben lassen als

$$p_{11} = p_{xxxx} = p_{yyyy} = p_{zzzz} \quad (4.10)$$

$$p_{12} = p_{xxyy} = p_{xxzz} = p_{yyxx} = \dots \quad (4.11)$$

$$p_{44} = p_{xyxy} = p_{xyyx} = p_{xzzz} = \dots \quad (4.12)$$

Dann gilt zum Beispiel:

$$-\frac{1}{\epsilon_\infty^2} \delta(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) = (p_{11} + 2p_{12})(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \quad (4.13)$$

$$-\frac{1}{\epsilon_\infty^2} \delta(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) = (p_{11} - p_{12})(e_{xx} - e_{yy}) \quad (4.14)$$

$$-\frac{1}{\epsilon_\infty^2} \delta\epsilon_{xz} = 2p_{44}e_{xz}. \quad (4.15)$$

Entsprechend für alle anderen Komponenten.

Drückt man einen kubischen Kristall längs einer Kubenachse und mißt die resultierende Doppelbrechung im rechten Winkel zur Spannungsachse, kann man  $(p_{11} - p_{12})$  finden. Aus diesen Messungen der Doppelbrechung findet man allerdings immer nur die Differenzen von Konstanten. Drückt man den Kristall in  $[111]$ -Richtung, erhält man

$p_{44}$  [Nye 69].

Die Berechnungen verschiedener physikalischer Größen im vorhergehenden Abschnitt entsprachen Berechnungen bei reinen Volumenverzerrungen. Mit Auswertung der dabei erhaltenen DK kann  $(p_{11} + 2p_{12})$  nach Gleichung (4.13) berechnet werden. Es wurden insgesamt folgende Rechnungen mit verschiedenen Verzerrungen um die Gleichgewichtsform durchgeführt, aus denen dann die jeweilige dielektrische Konstante erhalten wurde:

1) und 2): Aus reiner Volumenausdehnung mit nur Einträgen in den Diagonalelementen des Verzerrungstensors erhält man  $(p_{11} + 2p_{12})$  nach Gleichung (4.13).

3), 4): Ebenso mit Gleichung (4.13) aus Verzerrung in  $[111]$ , und zusätzlich dazu erhält man  $p_{44}$ , s. Gleichung (4.15). Dort sind alle Elemente des Verzerrungstensors belegt.

5), 6): Aus Streckung und Stauchung, also Verlängerung einer Achse und Verkürzung der anderen, erhält man  $(p_{11} - p_{12})$  nach Gleichung (4.14). Der Verzerrungstensor enthält wieder nur Diagonalelemente, negativ oder positiv, je nach Verkürzung oder Verlängerung der Achse.

7): Verzerrung in  $[110]$  (wobei nur die  $xy$ - bzw.  $yx$ -Komponente des Verzerrungstensors belegt sind) ergibt  $p_{44}$  mit Gleichung (4.15),

und 8): eine Streckung in  $c$ -Richtung, d.h. nur die  $zz$ -Komponente des Verzerrungstensors enthält einen Eintrag, liefert  $(p_{11} + 2p_{12})$  und  $(p_{11} - p_{12})$ , Gleichung (4.13) und (4.14).

Alle Berechnungen bis auf die letzten beiden wurden für größere und kleinere Zellveränderungen ausgeführt.

In Tabelle 4.6 sind experimentelle Pockelskoeffizienten im Vergleich zu mit ABINIT berechneten Werten angegeben. Die experimentellen Werte wurden durch Lichtdiffraktion erhalten [Shak 72] oder dem Übersichtsartikel von Veerabhadra et al. [Veer 70] entnommen, die dort auf Basis dort zitierter Arbeiten berechnet wurden.

Der erste Wert für  $(p_{11} + 2p_{12})$  aus Fall 1) und 2) ergibt sich konsistent aus Rechnungen mit verschiedenen Volumenausdehnungen und weicht etwas vom größeren Wert aus Verzerrung in  $[111]$ -Richtung (Fall 3) und 4)) ab. Bei letzterem (Fall 4)) wurde nur eine halb so große Verzerrung angelegt, so daß numerisches Rauschen eine größere Rolle spielen und das Resultat verfälschen könnte. Aus Streckung in  $c$  (Fall 8)) erhält man den kleinsten Wert.

Aus Streckung und Stauchung (Fall 5) und 6)) und aus Fall 8) erhält man  $(p_{11} - p_{12})$ ,

Tabelle 4.6:  $\text{CaF}_2$ : Berechnete und experimentelle Pockelskoeffizienten.

Methode	$p_{11}$	$p_{12}$	$(p_{11} + 2p_{12})$	$(p_{11} - p_{12})$	$p_{44}$
Exp. <sup>1</sup>	0.0443	0.276	0.5963	-0.2317	0.0287
Exp. <sup>2</sup>	0.0258	0.202	0.4298	-0.1762	0.0239
Exp. <sup>3</sup>	0.0558	0.228	0.5118	-0.1722	0.0236
ABINIT(HGH) <sup>4</sup> 1), 2):			0.378		
3):			0.514		0.0579
4):			0.570		0.0616
5):				-0.224	
6):				-0.206	
7):					0.0654
8):			0.223	-0.199	

<sup>1</sup>Ref. [Shak 72].<sup>2</sup>Ref. [Veer 70].<sup>3</sup>Ref. [Nye 69].<sup>4</sup>Diese Arbeit.

die für alle Fälle gut übereinstimmen und im Bereich der experimentellen Werte liegen.

Die Berechnungen für  $p_{44}$  aus Fall 3), 4) und 7) ergeben einen ca. doppelt so großen Wert wie er aus dem Experiment erhalten wird.

Levine et al. [Levi 03] erhielten mit Brechungsindizes aus verschiedenen Referenzen aus Doppelbrechungsmessungen ein  $p_{44}$  von 0.025 und  $(p_{11} - p_{22})$  von -0.185. Dutt et al. [Dutt 85b] erhalten aus verschiedenen experimentellen und theoretischen Daten Werte zwischen 0.428 und 0.591 für  $(p_{11} + 2p_{12})$ .

Die Abweichungen der Rechnungen vom Experiment liegen zum einen natürlich daran, daß die hochfrequente dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  in unserer Rechnung einen anderen Wert als im Experiment aufweist, siehe dazu Tabelle 4.4. Desweiteren kann auch der nichtlineare Zusammenhang zwischen  $\delta\epsilon$  und der Verzerrung  $e$  eine Rolle spielen. Alles in allem zeigen auch die experimentellen Werte untereinander Abweichungen, so z.B. die Werte für  $(p_{11} + 2p_{12})$ , die insgesamt einen Bereich von 0.429 bis 0.596 umfassen, womit unsere Ergebnisse gut übereinstimmen. Auch für  $(p_{11} - p_{22})$  ergeben die Rechnungen gute Resultate. Für die Abweichung der Konstanten  $p_{44}$  vom experimentellen Wert haben wir im Moment keine Erklärung.

### 4.3 Theoretische Ergebnisse zu $\text{BaF}_2$

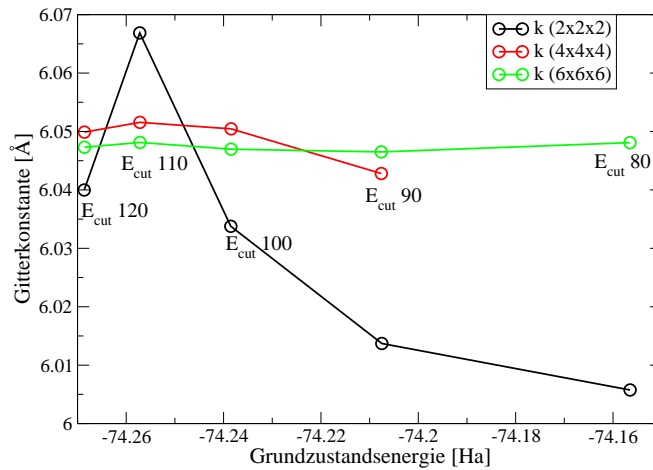
Um einen Vergleich zu den bisherigen Betrachtungen in  $\text{CaF}_2$  herzustellen, wurde ein weiteres Fluoritsystem, nämlich  $\text{BaF}_2$ , theoretisch untersucht. Das Hauptaugenmerk wurde dabei neben den elektronischen Eigenschaften, die ja die Basis für dynamische Beschaffenheiten bilden, wieder auf die volumenabhängigen Eigenschaften gelegt.

$\text{BaF}_2$  besitzt bei Normaldruck ebenso die Fluoritstruktur, aufgebaut wie  $\text{CaF}_2$  aus drei ineinandergestellten fcc-Gittern und drei Basisatomen pro Elementarzelle, vgl. Abbildung 4.1. Das Ba-Atom sitzt nun anstelle des Ca-Atoms am Ursprung  $(0,0,0)$  und die beiden F-Atome bei  $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

#### 4.3.1 Grundzustand und statische Eigenschaften

##### Die Gitterkonstante

Die theoretische Gitterkonstante wurde zum Vergleich mit verschiedenen Programmen berechnet. Ihr Konvergenzverhalten in ABINIT bezüglich Abschneideenergie bzw. Grundzustandsenergie ist in Abbildung 4.35 für verschiedene  $\vec{k}$ -Punkt-Netze dargestellt. Die Berechnungen wurden wiederum mit den HGH-Pseudopotentialen für Ba und



**Abbildung 4.35:**  $\text{BaF}_2$ : Gitterkonstante in Å in Abhängigkeit der Grundzustandsenergie und der Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  in [Ha] für verschiedene  $\vec{k}$ -Punkt-Netze aus ABINIT.

F durchgeführt, da auch hier statische und dynamische Eigenschaften gut reproduziert werden. Mit GTH- („Goedecker-Teter-Hutter“) Pseudopotentialen für F anstelle von

HGH-Potentialen ändern sich die Frequenzen nur im Promillebereich. Die Gitterkonstante wurde hier für ein spezielles Punkte-Netz  $4 \times 4 \times 4$  und einer Abschneideenergie  $E_{\text{cut}} = 100 \text{ Ha}$  auf  $11.434 a_{\text{Bohr}} = 6.05 \text{ \AA}$  festgesetzt.

Tabelle 4.7:  $BaF_2$ : Vergleich berechneter Gitterkonstante  $a$  (in  $\text{\AA}$ ) mit experimentellen Werten.

Methode	LDA	GGA(PW)	GGA(PBE)
WIEN97 <sup>1</sup>	5.990	6.251	6.265
VASP(PAW) <sup>1</sup>	6.094	6.279	
ABINIT(HGH) <sup>1</sup>	6.05		
CRYSTAL98(LCAO) <sup>2</sup>		6.32	
CRYSTAL98(LCAO) <sup>3</sup>	6.130	6.292	
TB-LMTO <sup>4</sup>	6.09		
HSC-Psp. <sup>5</sup>	5.929		
Exp. (300 K) <sup>6</sup>	6.2		
Exp. (295 K) <sup>7</sup>	6.184		

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

<sup>2</sup>Ref. [Jian 03].

<sup>3</sup>Ref. [Mera 03].

<sup>4</sup>Ref. [Kanc 03].

<sup>5</sup>Ref. [Levi 03].

<sup>6</sup>Ref. [Wyck 63].

<sup>7</sup>Ref. [Sama 76].

In VASP wurde in LDA eine Abschneideenergie von 1000 eV, in GGA von 1400 eV für nötig befunden. Hier wurde wiederum ein spezielles Punkte-Netz von  $4 \times 4 \times 4$  verwendet.

In WIEN97 zeigte sich wieder eine Abhängigkeit der Gitterkonstante vom *Muffin-tin*-Radius im Promillebereich. Mit steigendem *Muffin-tin*-Radius steigt auch der Wert der Gitterkonstante. Im Gegensatz zu  $\text{CaF}_2$  sind hier die Ionenradien von Ba und F im Verhältnis von ca. 1:1.3 verschieden. In der *All-electron*-Rechnung wurde sowohl für LDA als auch für die beiden GGA-Rechnungen ein *Muffin-tin*-Radius von  $2 a_{\text{Bohr}}$  für F und von  $2.4 a_{\text{Bohr}}$  für Ba für eine konvergente Rechnung als nötig angesehen.

Ein Vergleich der so berechneten Gitterkonstanten in den jeweiligen Näherungen

ist in Tabelle 4.7 in Vergleich mit anderen Rechnungen und experimentellen Werten gegeben, siehe hierzu auch [Schm 04a].

Eine DFT-LCAO-Rechnung mit CRYSTAL98 [Jian 03] in GGA gibt die größte Gitterkonstante. Eine andere Rechnung mit der gleichen Methode durchgeführt ergibt  $a = 6.35 \text{ \AA}$  [Kuzn 03], eine weitere Arbeit führt mit dem gleichen Programm zu leicht kleineren Werten [Mera 03]. Eine *Tight-binding*-LMTO-Rechnung [Kanc 03] stimmt dagegen gut mit unseren LDA-Werten überein. Die Rechnung mit HSC-Pseudopotentialen [Levi 03] ergibt dabei wie auch schon für  $\text{CaF}_2$  den kleinsten Wert. Die experimentelle Gitterkonstante [Wyck 63] ergibt sich dabei zu  $6.2001 \text{ \AA}$  bzw. zu  $6.184 \text{ \AA}$  [Sama 76] bei Zimmertemperatur.

Die Ergebnisse der verschiedenen Rechnungen in LDA stimmen gut überein, aber wie auch schon bei  $\text{CaF}_2$  unterschätzt die LDA den experimentellen Wert und die GGA überschätzt ihn. Die Abweichung der berechneten Gitterkonstante in LDA vom experimentellen Wert beträgt wie auch schon in  $\text{CaF}_2$  ( $a_{\text{exp}} = 5.463 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{theo}} = 5.33 \text{ \AA}$ ) etwas mehr als 2%.

## Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte

Die elektronische Bandstruktur und die zugehörige Zustandsdichte wurden mit WIEN97 berechnet und sind in Abbildung 4.36 gezeigt. Die Richtungen im reziproken Raum sind dieselben wie für  $\text{CaF}_2$ , siehe Abbildung 4.21.

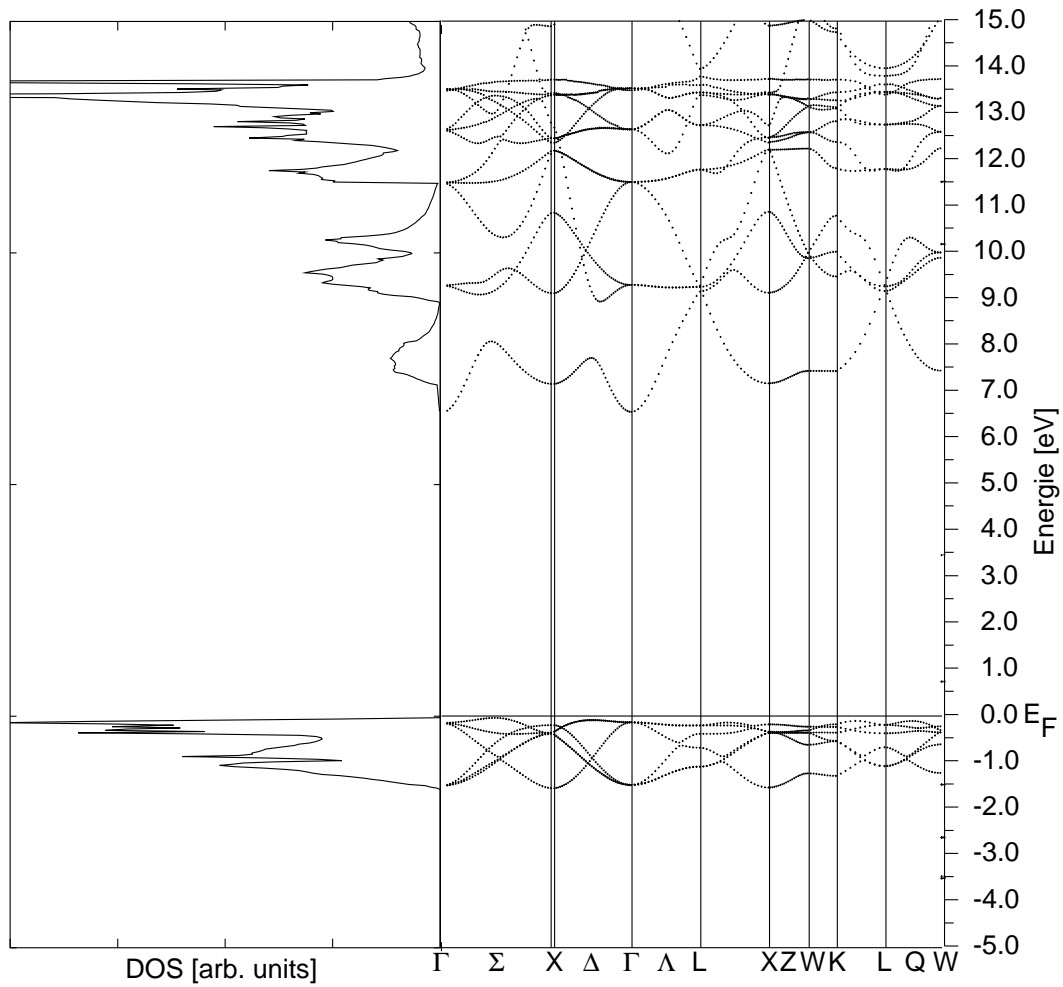
Die hier sichtbaren Valenzbänder unterhalb der Fermienergie werden dabei von 2p-Zuständen des Fluors gebildet. Unterhalb von diesen, hier nicht mehr gezeigt, folgen p-Zustände des Bariums. Der hier sichtbare Teil des Leitungsbandes besteht aus d-Zuständen des Bariums. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei der Bildung von Ionenkristallen Elektronen des Metalls in die p-Zustände des Halogenids transferiert werden. Die voll besetzten p-Zustände des Anions dominieren also das Valenzband, während die angeregten Kationenzustände ins Leitungsband fallen.

Wie im Fall von  $\text{CaF}_2$  ergibt sich auch hier eine indirekte Bandlücke. Für die hier in Abbildung 4.36 gezeigte Bandstruktur, die mit LDA berechnet wurde, ergibt sich eine Energie der direkten Bandlücke von  $6.7 \text{ eV}$ . Das Valenzbandmaximum liegt aber in  $\Sigma$ -Richtung. Dort ergibt sich eine Energie von  $5.59 \text{ eV}$  für die indirekte Lücke.

In GGA (PW91) ergibt sich eine direkte Lücke von  $7.197 \text{ eV}$  und eine indirekte wieder in  $\Sigma$ -Richtung von  $7.097 \text{ eV}$ .

Die Bandstrukturen wurden dabei jeweils mit der experimentellen Gitterkonstante berechnet. Die Differenz der obersten Valenzbandwerte vergrößert sich mit kleiner





**Abbildung 4.36:**  $\text{BaF}_2$ : Elektronische Bandstruktur (rechts) und entsprechende Zustandsdichte (links) der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Zustände aus der FP-LAPW-Rechnung (WIEN97) mit LDA.

werdender Gitterkonstante, z.B. bei Verwendung des LDA-Wertes.

Für  $\text{BaF}_2$  sind nicht viele Rechnungen zur Bandstruktur vorhanden, und deren Ergebnisse sind nicht eindeutig. So erhalten z.B. Kanchana et al. [Kanc 03] mit einer *Tight-binding*-LMTO-Methode mit LDA eine indirekte Lücke mit einem Valenzbandmaximum bei Z und einem Leitungsbandminimum bei  $\Gamma$ . Die Energielücke wird mit einem Wert von 7.033 eV berechnet. Eine DFT-LCAO-Rechnung [Jian 03] findet hingegen eine direkte Bandlücke mit einer Energie von 7.5 eV. Aus Reflexionsspektren finden Ganin et al. [Gani 75] 11.0 eV für die direkte Lücke bei  $\Gamma$  und 10.12 eV aus Berechnungen der Valenzbandstruktur und der Leitungsbander mit orthogonalisierten ebenen

Wellen. Ching et al. [Chin 95] berechnen mit der Methode der orthogonalisierten Linearkombination von Atomorbitalen (OLCAO) mit LDA wiederum eine Bandstruktur mit indirekter Lücke von 7.19 eV, wobei hier das Leitungsbandminimum bei X liegt. Das oberste Valenzband zeigt sich als fast dispersionslos.

Absorption am Einkristall bei 300 K ergibt einen exzitonischen Übergang mit einer Lücke von 9.06 eV, siehe [Stre 73] und Referenz dort. Mit UV-Reflektivität erhielt Rubloff [Rubl 72] eine direkte Bandlücke von 11 eV und 10 eV für Elektron-Loch-Anregungen (Exzitonen).

Ein qualitativer Unterschied in den Bandstrukturen zeigt sich dabei wie auch schon für  $\text{CaF}_2$  vor allem im Leitungsband. Eine LCAO-Methode mit CRYSTAL98 [Kuzn 03] überschätzt die Bandlücke bei weitem ( $\propto 20$  eV) und erhält auch eine qualitativ andere Bandstruktur. Die berechneten Werte der Bandlücken weichen im allgemeinen nicht stark voneinander ab, allerdings werden auch hier, wie bekannt, innerhalb der LDA die Werte der Bandlücken im Vergleich zum Experiment unterschätzt.

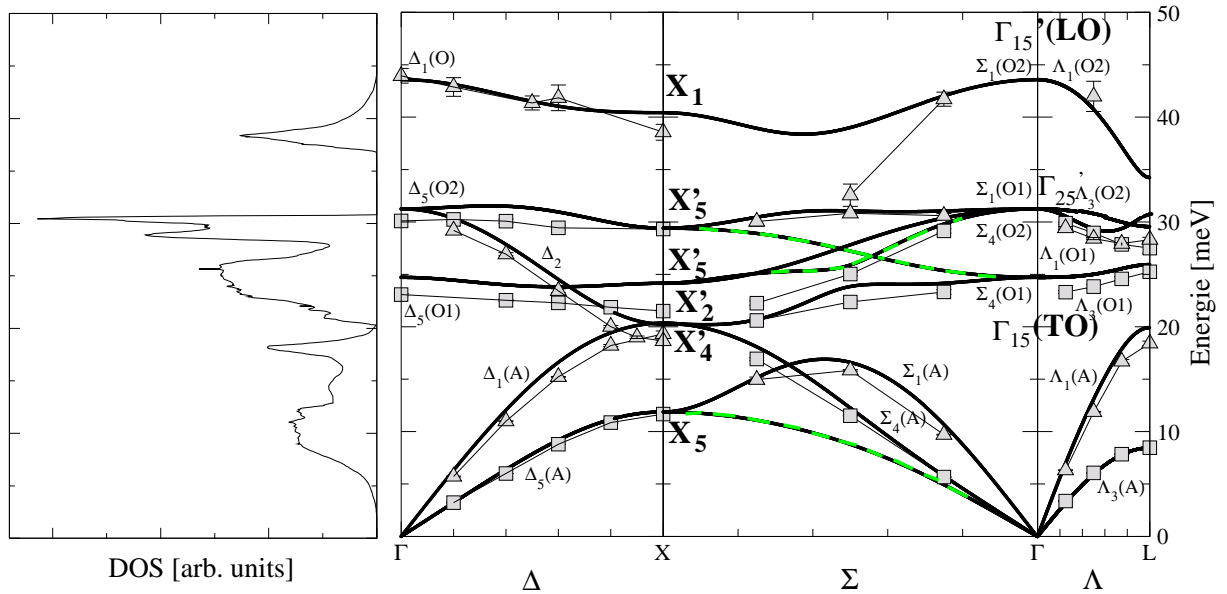
Die Bandlücke ist hier also mit rund 10 eV insgesamt etwas kleiner als bei  $\text{CaF}_2$ , die sich aus dem Experiment zwischen 11 und 12 eV ergibt.

Die Zustandsdichte des Valenzbandes unterhalb der Fermienergie aus *Tight-binding*-Methoden [Star 81] stimmt dagegen qualitativ gut mit derjenigen aus dieser Arbeit überein, außer daß die Breite des Spektrums hier kleiner ausfällt.

### 4.3.2 Dynamische Eigenschaften: Gitterdynamik

Die Gitterdynamik von Bariumfluorid wurde schon von Hurrell et al. [Hurr 70] bei Zimmertemperatur entlang der Hauptsymmetrierichtungen [001] ( $\Delta$ ), [110] ( $\Sigma$ ) und [111] ( $\Lambda$ ) mit inelastischer Neutronenstreuung vermessen. In Abbildung 4.37 sind die so gemessenen Phononendispersionskurven gezeigt, wobei dort ebenfalls wie auch schon bei  $\text{CaF}_2$  die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene als Streuebene benutzt wurde, so daß in dieser Streugeometrie, wie auch schon in unserer Messung von  $\text{CaF}_2$ , nur sechs der neun möglichen Zweige in [110]-Richtung zu sehen sind. Drei Zweige (zwei  $\Sigma_3$ - und ein  $\Sigma_2$ -Ast) mit Ionenbewegung senkrecht zur  $(1\bar{1}0)$ -Ebene sind hier unsichtbar.

In derselben Abbildung findet sich auch die mit ABINIT berechnete Dispersion und die Einphononen-Zustandsdichte. Es wurde eine Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}} = 100$  Ha und ein spezielles Punkte-Netz  $4 \times 4 \times 4$  analog zur Berechnung der Gitterkonstanten gewählt.



**Abbildung 4.37:** BaF<sub>2</sub>: Phononendispersionskurven aus inelastischer Neutronenstreuung (Datenpunkte mit dünnen verbindenden Linien) bei Zimmertemperatur [Hurr 70] und aus Ab-initio-Theorie (Linien). Dreiecke beziehen sich auf longitudinale, Quadrate auf transversale Polarisation. Die drei gestrichelt überzeichneten Zweige zeigen Moden, die in der Streugeometrie des Experiments nicht sichtbar sind. Links: Phononenzustandsdichte aus Ab-initio-Theorie.

Ein Vergleich mit CaF<sub>2</sub> (Abbildung 4.6) zeigt, daß aufgrund derselben Fluoritstruktur die Zweige in etwa das gleiche Krümmungsverhalten und ein ähnliches Bild ergeben. Allerdings erstreckt sich bei BaF<sub>2</sub> das Einphononenspektrum nur bis ca. 46 meV, bei CaF<sub>2</sub> hingegen liegt die höchste Frequenz bei ca. 60 meV. Auch reichen hier die akustischen Moden nicht so weit ins optische Spektrum hinein, woraus ebenfalls eine geringere Krümmung der optischen Moden folgt.

Ein weiterer Unterschied zu CaF<sub>2</sub> besteht auch darin, daß die  $\Delta_2$ -Mode am Zonenrand ( $X'_2$ ) nicht die tiefste Frequenz besitzt, sondern am Zonenrand in etwa auf die LA-Mode ( $\Delta_1(A)$ ) trifft. Die oberste Mode sinkt in  $\Sigma$ -Richtung nicht so weit ab, was auch der Schalenmodell-Rechnung von Hurrell [Hurr 70] entspricht. Eine andere Verschiedenheit besteht schließlich am L-Punkt, wo bei BaF<sub>2</sub> sich die  $\Lambda_3(O2)$ -Mode nicht stark nach oben krümmt, so daß, im Gegensatz zu CaF<sub>2</sub>, wo am L-Punkt diese beiden Moden praktisch nicht aufzulösen waren, eine deutliche Lücke zur  $\Lambda_1(O2)$ -Mode entsteht.

Die theoretischen Ergebnisse stimmen insgesamt gut mit den experimentellen Da-

ten von Hurrell et al. [Hurr 70] überein, nur am L-Punkt besteht eine geringfügige Abweichung, vor allem bei der  $\Lambda_3(\text{O}2)$ - und  $\Lambda_1(\text{O}1)$ -Mode.

### 4.3.3 Volumenabhängigkeit der Phononfrequenzen und Mode-Grüneisenparameter

Wie auch schon für  $\text{CaF}_2$  soll hier nun der Prozeß der thermischen Ausdehnung mit *Ab-initio*-Methoden untersucht werden. Dazu wurden die Dispersionskurven für verschiedene Gitterkonstanten berechnet und so sowohl Kompression als auch Expansion des Gitters simuliert. Abbildung 4.38 zeigt die so erhaltenen Dispersionskurven.

#### Druck / Volumenausdehnung

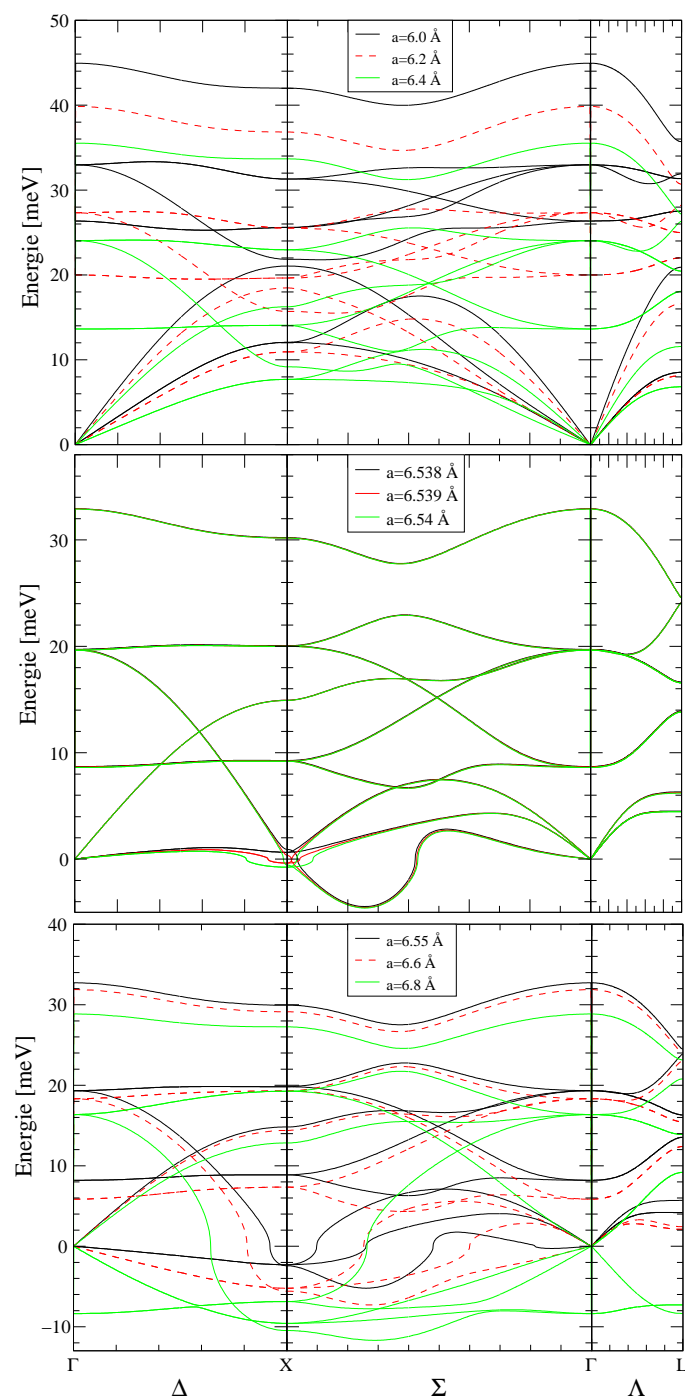
Im oberen Teilbild sind die Dispersionskurven für die Gitterkonstanten  $a = 6.0$ ,  $a = 6.2$  und  $a = 6.4 \text{ \AA}$  gezeigt. Es zeigt sich die zu erwartende Verschiebung aller Frequenzen mit steigender Gitterkonstante nach unten. Zu sehen ist auch, daß ab  $a = 6.4 \text{ \AA}$  die  $\Delta_5(\text{O}1)$ -Mode am Zonenrand unterhalb der longitudinal akustischen Mode liegt.

Im mittleren Teilbild sind die Dispersionskurven für  $a = 6.538$ ,  $a = 6.539$  und  $a = 6.54 \text{ \AA}$  dargestellt. Diese geringe Änderung der Gitterkonstante bringt eine kaum sichtbare Änderung in den Frequenzen mit sich, mit Ausnahme der untersten Zonenrandmoden. Zuerst wird zwischen  $a = 6.538$  und  $a = 6.539 \text{ \AA}$  die transversal akustische Mode am Zonenrand instabil, zwischen  $a = 6.539$  und  $a = 6.54 \text{ \AA}$  dann die longitudinale  $X'_2$ -Mode. Auffällig ist auch eine instabile Mode in der  $\Sigma$ -Richtung.

Im unteren Teilbild sind die Moden für die Gitterkonstanten  $a = 6.55$ ,  $a = 6.6$  und  $a = 6.8 \text{ \AA}$  aufgezeigt. Bei einer Gitterkonstante  $a = 6.55 \text{ \AA}$  wird die transversal akustische Mode auch beim  $\Gamma$ -Punkt instabil. Ab  $a = 6.6 \text{ \AA}$  hat auch die  $\Delta_2$ -Mode die transversal akustische am Zonenrand „überholt“, und ab  $6.8 \text{ \AA}$  sind schließlich die Frequenzen der  $\Delta_5(\text{O}1)$ -Mode imaginär.

Im Gegensatz zu  $\text{CaF}_2$  wird hier nun zuerst die transversal akustische Mode und dann erst die longitudinale  $X'_2$ -Mode am Zonenrand kritisch weich. Auch wenn dies wie schon bei  $\text{CaF}_2$  auch bei sehr kleinen Differenzen in der Gitterkonstante und lokal passiert, werden die Moden hier bei fast gleicher Gitterkonstante instabil. Die  $X'_2$ -Mode scheint die transversal akustische nach unten zu drücken, obwohl die Zweige entlang  $\Delta$  und  $\Sigma$  unterschiedliche Darstellung haben und kein Abstoßungseffekt vorliegt.

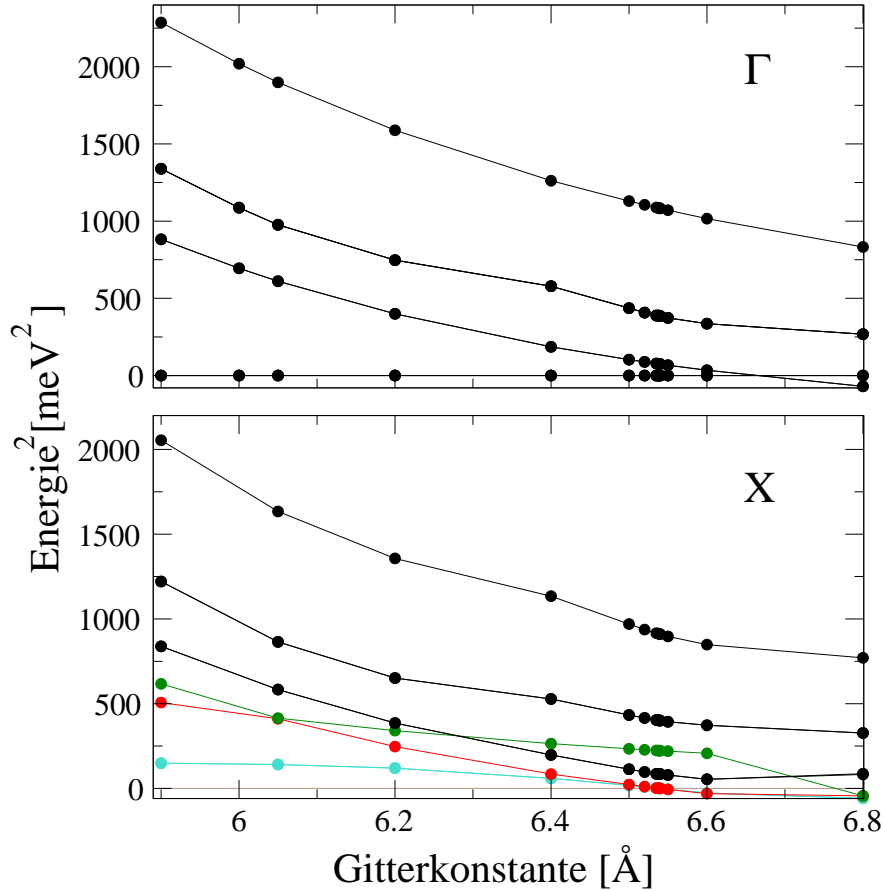
Aber beiden Systemen scheint die Instabilität am Zonenrand gemeinsam zu sein.



**Abbildung 4.38:**  $\text{BaF}_2$ : Dispersionskurven für die Gitterkonstanten  $a = 6.0$ ,  $a = 6.2$  und  $a = 6.4 \text{ \AA}$  (oben), für  $a = 6.538$ ,  $a = 6.539$  und  $a = 6.54 \text{ \AA}$  (Mitte) und für  $a = 6.55$ ,  $a = 6.6$  und  $a = 6.8 \text{ \AA}$  (unten). Die Bezeichnungen der Moden sind Abbildung 4.37 zu entnehmen.

### Volumenabhängige Frequenzen

In Abbildung 4.39 ist der Verlauf der quadrierten  $\Gamma$ - und X-Punkts-Frequenzen für alle berechneten Volumina aufgetragen.



**Abbildung 4.39:**  $BaF_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der quadrierten Modenfrequenzen am  $\Gamma$ - und X-Punkt zeigen das fortlaufende Weichwerden verschiedener Moden.

Am  $\Gamma$ -Punkt sind von tiefer zu hoher Frequenz, beginnend bei kleinen Gitterkonstanten links im Bild, neben den akustischen Moden die  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ -,  $\Gamma'_{25}$ - und die  $\Gamma'_{15}(\text{LO})$ -Mode zu sehen. Am X-Punkt sind die  $X_5$ -,  $X'_4$ -,  $X'_2$ -,  $X'_5$ -,  $X'_5$ - und die  $X_1$ -Mode dargestellt. Die  $X'_2$ -Mode, in der nur die F-Atome schwingen, sowie die akustischen  $X_5$ - und  $X'_4$ -Moden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einer anderen Farbe gezeichnet. Die Bezeichnungen der Moden sind Abbildung 4.37 zu entnehmen.

Gut zu sehen ist am  $\Gamma$ -Punkt der Nulldurchgang der  $\Gamma'_{15}(\text{TO})$ -Mode ( $\Delta_5(\text{O1})$ ). Auch ist zu erkennen, wie am X-Punkt die unterste transversal akustische Mode ( $X_5$ )

mehr oder weniger zusammen mit der X<sub>2</sub>'-Mode kritisch weich wird und schließlich der Nulldurchgang der X<sub>5</sub>'-Mode.

Auch erkennt man, daß unter Druck, d.h. für Gitterkonstanten kleiner als die Gleichgewichtsgitterkonstante, die X<sub>2</sub>'-Mode wieder über der LA-Mode liegt. Die Entartung, wie in Abbildung 4.37 zu sehen, ist nur bei der Gleichgewichtsgitterkonstante  $a = 6.05 \text{ \AA}$  gegeben.

Die X<sub>2</sub>'-Mode wird in den Rechnungen in beiden Substanzen in je ungefähr gleichem Abstand von der Gleichgewichtsgitterkonstante kritisch weich ( $0.43 \text{ \AA}$  in CaF<sub>2</sub> und  $0.49 \text{ \AA}$  in BaF<sub>2</sub>, bzw.  $0.3$  und  $0.34 \text{ \AA}$  bezüglich der experimentellen Gitterkonstante). Ein Vergleich dieser Gitterkonstanten mit dem Einsetzen der Superionenleitung kann nicht direkt angestellt werden. Zwar haben beide Substanzen vergleichbare Schmelztemperatur,  $1690 \text{ K}$  [Boyc 79, Nayl 45] im Fall von CaF<sub>2</sub> bzw.  $1593 \text{ K}$  [Boyc 79] bei BaF<sub>2</sub>, aber der Übergang zum superionenleitenden Zustand wird in CaF<sub>2</sub> einer Temperatur  $T_c \approx 1420 \text{ K}$  [Boyc 79], in BaF<sub>2</sub> dagegen einer Temperatur  $T_c \approx 1233 \text{ K}$  [Boyc 79] zugeordnet. Die thermische Expansion ist aber in beiden Fällen, soweit vermessen (bis  $800 \text{ K}$  im Fall von BaF<sub>2</sub>) [Toul 77], vergleichbar.

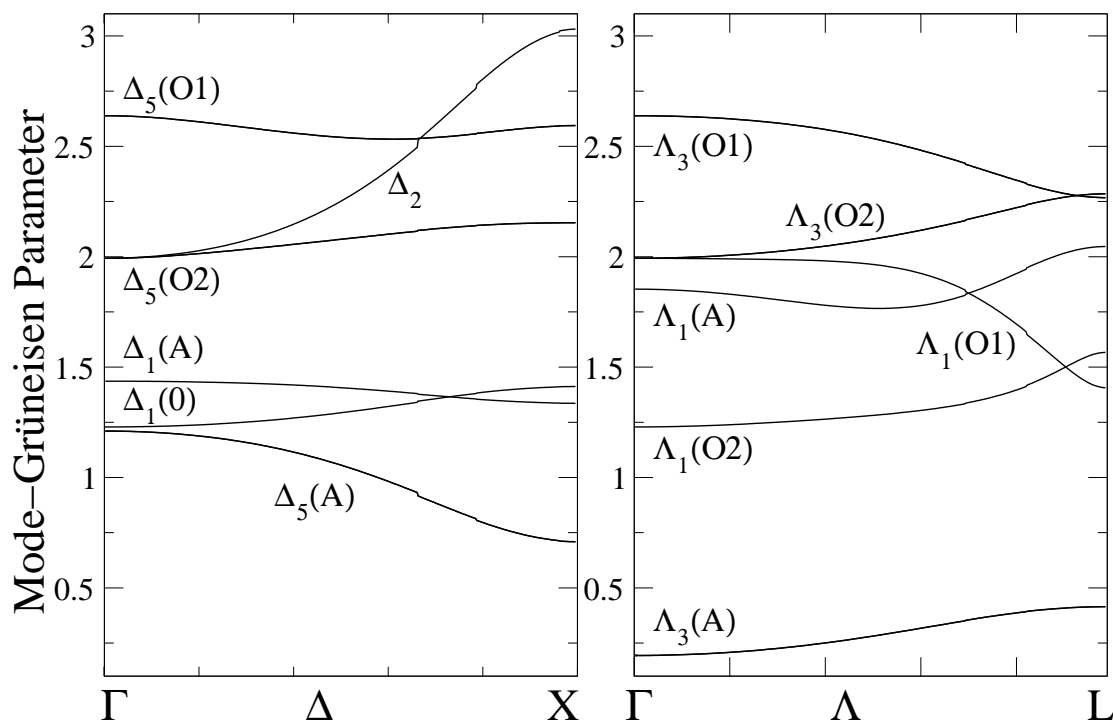
Im Rahmen von Meßungenauigkeiten kann man sagen, daß das Verhalten von CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> bzgl. thermischer Expansion identisch ist. Auch in unseren Rechnungen, die nur die Volumenexpansion berücksichtigen, zeigen beide im Prinzip gleiches Verhalten. Das zeigt auch ein Vergleich der Volumenabhängigkeit der quadrierten Modenfrequenzen in der Zonenmitte und am Zonenrand für CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>, vgl. Abbildungen 4.30 und 4.39, die in beiden Fällen vergleichbare Steigung aufweist.

### Grüneisenparameter

Aus der Volumenabhängigkeit der Frequenzen wurden nun auch für BaF<sub>2</sub> die Mode-Grüneisenparameter nach Gleichung (4.3) berechnet. Abbildung 4.40 zeigt die Grüneisenparameter aller Moden entlang der [001]- ( $\Delta$ ) und der [111]- ( $\Lambda$ )-Richtung.

Im Vergleich zu den Grüneisenparametern in CaF<sub>2</sub>, s. Abbildung 4.31, zeigt sich auf den ersten Blick ein relativ ähnliches Bild mit einigen Ausnahmen.

In  $\Delta$ -Richtung fällt die  $\Delta_2$ -Mode ins Auge, die in CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> gleiches Verhalten zeigt und auch hier am Zonenrand wieder den höchsten Wert aufweist, wenn auch etwas geringer als in CaF<sub>2</sub>. Die Moden  $\Delta_5(\text{O}_2)$ ,  $\Delta_1(\text{A})$  und  $\Delta_1(\text{O})$  zeigen die gleiche Tendenz wie in CaF<sub>2</sub>, wenn auch die Steigung dort etwas stärker ausfällt. Die Moden  $\Delta_5(\text{A})$  und  $\Delta_5(\text{O}_1)$  zeigen besonders zum Zonenrand hin ein jeweils anderes Verhalten. In CaF<sub>2</sub>



**Abbildung 4.40:** *BaF<sub>2</sub>: Theoretische Wellenvektorabhängigkeit der Mode-Grüneisenparameter entlang der [001]- ( $\Delta$ ) und der [111]- ( $\Lambda$ )-Richtung. Die Bezeichnungen der Zweige wurden wie in Abbildung 4.37 der Dispersionskurven dargestellt gewählt.*

fällt die  $\Delta_5(\text{O1})$  am Zonenrand steil nach unten und  $\Delta_5(\text{A})$  steigt stark an. In BaF<sub>2</sub> fallen nun beide leicht ab.

In  $\Delta$ -Richtung liegen die Parameter für beide Substanzen je in einem ähnlichen Bereich, wenn auch in CaF<sub>2</sub> kleinere Werte am  $\Gamma$ -Punkt und in BaF<sub>2</sub> kleinere Werte am X-Punkt vorhanden sind.

In  $\Lambda$ -Richtung zeigen hier die Moden  $\Lambda_3(\text{A})$ ,  $\Lambda_3(\text{O2})$  und  $\Lambda_3(\text{O1})$  ähnliches Verhalten wie in CaF<sub>2</sub>, wenn auch etwas schwächere Steigung. Vor allem die Moden  $\Lambda_1(\text{A})$  und  $\Lambda_1(\text{O1})$  weisen in CaF<sub>2</sub> zum Zonenrand hin eine bedeutend stärkere Krümmung auf als das hier der Fall ist. Die  $\Lambda_1(\text{O2})$ -Mode hingegen zeigt hier eine positive Steigung, im Gegensatz zu CaF<sub>2</sub>, wo das Gegenteil der Fall ist.

Insgesamt überspannen die Grüneisenparameter in beiden Substanzen einen vergleichbaren Wertebereich, mit Abweichungen vor allem in  $\Delta$ -Richtung. Die Wellenvektorabhängigkeit der Parameter weist in CaF<sub>2</sub> sowohl für die  $\Delta$ - als auch die  $\Lambda$ -Richtung eine stärkere Krümmung auf, besonders in der Nähe des Zonenrandes.



Aus Schalenmodellrechnungen erhielt Rupp [Rupp 72] wie auch schon für  $\text{CaF}_2$  auch hier eine sehr ähnliche Wellenvektorabhängigkeit der Grüneisenparameter, wobei die Bezeichnungen  $\text{O1} \leftrightarrow \text{O2}$  (frei wählbar) ausgetauscht wurden. Auch die Parameter der optischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt  $\gamma_{\text{TO}} = 2.31$ ,  $\gamma_{\text{LO}} = 0.81$  und  $\gamma_{\text{Raman}} = 2.03$  stimmen gut mit unseren Werten von  $\gamma_{\text{TO}} = 2.64$ ,  $\gamma_{\text{LO}} = 1.23$  und  $\gamma_{\text{Raman}} = 1.99$  überein.

Aus temperaturabhängigen Daten [Lown 71] schätzen wir mit Hilfe des Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung [Toul 77]  $\alpha_T = 25.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei 700 K  $\tilde{\gamma}_{\text{TO}} = 2.75$  ab, also etwas größer als bei  $\text{CaF}_2$ , siehe Abschnitt 4.2.5, aber gut im Vergleich zu unserem Wert  $\gamma_{\text{TO}} = 2.639$  für die  $\Gamma_{15}(\text{TO})$ -Mode. Aus Druckexperimenten werden für diesen Wert 2.4 [Lown 71] und 0.8 [Ferr 71] erhalten.

Shanker et al. [Shan 83] berechneten ein  $\gamma_{\text{TO}} = 2.67$  aus der Mott-Littleton-Theorie und Dutt et al. [Dutt 85a] erhalten unter Verwendung experimenteller Daten aus dort zitierten Referenzen und Modellrechnungen für  $\gamma_{\text{TO}} = 2.51$  und  $\gamma_{\text{LO}} = 1.01$ . Modellrechnungen [Dutt 86] liefern einen großen Wertebereich,  $1.36 < \gamma_{\text{TO}} < 2.84$  und  $0.7 < \gamma_{\text{LO}} < 1.2$ .

Unser Wert von  $\gamma_{\text{Raman}} = 1.99$  für die  $\Gamma'_{25}$ -Ramanmode liegt im Bereich der experimentellen Werte 1.8 [Mitr], 2.0 [Kess 74] und 1.78 [Kour 89] aus Druckexperimenten. Der Wert  $\gamma_{\text{Raman}} = 1.36$ , abgeleitet aus Temperaturabhängigkeit [Mead 77], ist viel kleiner (und unsere Schätzung unter der Verwendung der Daten aus Ref. [Elli 78] ergibt einen ähnlichen Wert  $\approx 1.2$ ).

Aus Messungen der thermischen Expansion [Whit 80] wird für die TA-Mode  $\Delta_5(\text{A})$  bei  $\Gamma$  im Vergleich zu unseren Wert von 1.21 ein zu kleiner Wert von 0.6 erhalten.

#### 4.3.4 Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstante und der Bornschen effektiven Ladungen

Wie auch schon für  $\text{CaF}_2$  wurden auch hier die effektiven Ladungen  $Z^*$  und die hochfrequente dielektrische Konstante (DK)  $\epsilon_\infty$  mit der Methode der linearen-Antwort erhalten. Tabelle 4.8 zeigt einen Vergleich aus Experiment und verschiedenen theoretischen Arbeiten.

Wir finden für die hochfrequente dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty = 2.472$  bei einem theoretischen Grundzustandsvolumen von  $V = 374 \text{ a.u.}$ , im Vergleich zur Schalenmodellrechnung mit  $\epsilon_\infty = 1.96$  in Referenz [Hurr 70] und zu  $\epsilon_\infty = 2.16$  aus Infrarotexperimenten [Kais 62], das vergleichbar zum Ergebnis  $\epsilon_\infty = 2.167$  der Referenz [Sama 76] ist. Aus Messungen des Brechungsindex bei  $10.4 \mu\text{m}$  wird  $\epsilon_\infty = 1.95$  erhalten [Crys 04] und eine DFT-LCAO-Rechnung [Jian 03] ergibt  $\epsilon_\infty = 2.012$ . Eine ältere Arbeit [Kuhn 72]

Tabelle 4.8:  $BaF_2$ : Berechnete und experimentelle Ergebnisse für die hochfrequente dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  und effektive Ladung  $Z^*$ .

Methode	$a[\text{\AA}]$	$Z^*$	$\epsilon_\infty$
ABINIT(HGH) <sup>1</sup>	6.05	2.634	2.472
ABINIT(HGH) <sup>1</sup>	6.2	2.585	2.398
Modellrechnung <sup>2</sup>	6.2		1.96
DFT-LCAO <sup>3</sup>	6.32		2.012
CRYSTAL98 <sup>4</sup>	6.35	1.904	
OLCAO-LDA <sup>5</sup>	6.2		1.12
Exp. (300 K) <sup>6</sup>			2.16
Exp. (300 K) <sup>7</sup>	6.184		2.167
Exp. <sup>8</sup>			1.95

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

<sup>2</sup>Referenz [Hurr 70].

<sup>3</sup>Referenz [Jian 03].

<sup>4</sup>Referenz [Kuzn 03].

<sup>5</sup>OLCAO, Referenz [Chin 95].

<sup>6</sup>Referenz [Kais 62].

<sup>7</sup>Referenz [Sama 76].

<sup>8</sup>Referenz [Crys 04].

erhält aus *Ab-initio*- und Deformations-Schalenmodell-Rechnungen Werte zwischen 1.74 und 2.18.

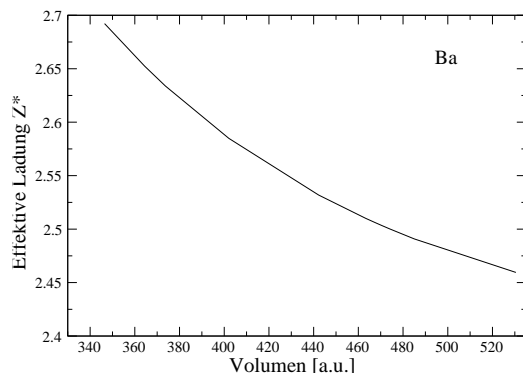
Unsere LDA-Rechnung überschätzt also den aus Experimenten und einer anderen Rechnung erhaltenen Wert für  $\epsilon_\infty$ . Die Differenz wird etwas kleiner, wenn man die experimentelle Gitterkonstante  $a = 6.2 \text{ \AA}$  verwendet, s. Tabelle 4.8 oder Abbildung 4.42.

Die effektive Ladung  $Z^*$  ergibt sich für Ba zu  $Z^* = 2.634$  beim theoretischen Grundzustandsvolumen von  $V = 374 \text{ a.u.}$  Wie auch schon bei  $CaF_2$  sind hier bei  $BaF_2$  die effektiven Ladungen größer als die nominalen ionischen Ladungen  $Z_{Ba} = 2$ .

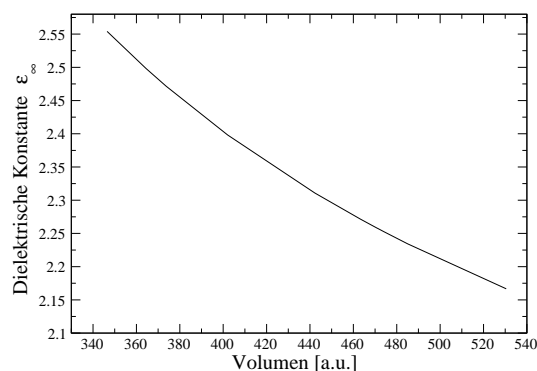
Eine *Ab-initio*-LCAO-Methode mit CRYSTAL98 erhält für die effektive Ladung von Barium  $Z^* = 1.904$  [Kuzn 03].

Sowohl die Hochfrequenz-DK  $\epsilon_\infty$  als auch die effektive Ladung  $Z^*$  wurden in ABINIT

für verschiedene Volumina berechnet. Sie sind in den Abbildungen 4.41 und 4.42 dargestellt.



**Abbildung 4.41:**  $\text{BaF}_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der effektiven Ladung  $Z^*$  des  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion.



**Abbildung 4.42:**  $\text{BaF}_2$ : Theoretische Volumenabhängigkeit der hochfrequenten dielektrischen Konstanten  $\epsilon_\infty$ .

Am theoretischen Gleichgewichtsvolumen finden wir  $(d \ln |Z^*|)/(d \ln V) \approx 0.25$ , aus Druckexperimenten [Lown 71] wird der Wert 0.3 abgeleitet. Die Volumenableitung der dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  in der Form  $-\alpha V \frac{\partial \epsilon_\infty}{\partial V} 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich hier zu 0.789 im Vergleich zu 0.60 aus Modellrechnungen [Shan 83]. Aus  $V \frac{d\epsilon_\infty}{dV}$  erhalten wir -1.048 in guter Übereinstimmung mit dem Wert -1.07 von Dutt et al. [Dutt 85a]. In Übereinstimmung mit dem dort erhaltenen Werten für die Volumenableitung von  $\epsilon_\infty$  in  $\text{CaF}_2$  ergibt sich ein größerer Wert für die Ableitung der DK in  $\text{BaF}_2$ .

Beide Größen zeigen, wie auch schon im Falle von  $\text{CaF}_2$ , eine nichtlineare Abhängigkeit vom Volumen.



# Kapitel 5

## LaF<sub>3</sub>

Mit 24 Atomen in der Elementarzelle und niedriger Kristallsymmetrie ist LaF<sub>3</sub> sowohl aus theoretischer wie experimenteller Sicht ein weitaus schwieriger zu untersuchendes Objekt als CaF<sub>2</sub>. Während *a priori* berechnete Streuintensitäten im Falle von CaF<sub>2</sub> dabei nur halfen, schlecht aufgelöste Phononbänder zu entwirren und ihre Symmetrie zu bestimmen, scheint dies eine Notwendigkeit beim Aufnehmen von Daten von LaF<sub>3</sub>.

Im folgenden soll nun kurz auf die Struktur von LaF<sub>3</sub> eingegangen werden. Dabei wird der Schwerpunkt vor allem auf zwei in der Strukturdebatte auftauchende Strukturen gelegt, eine einfachere, zweimolekulare und eine sechsmolekulare Zelle. Die Dynamik beider Strukturen wird berechnet und diskutiert und sowohl miteinander als auch mit Raman- und Infrarotdaten verglichen. Zwei weitere als möglich gedachte Strukturen werden angesprochen.

Zum Schluß der Kapitel werden kurz eigene temperaturabhängige Messungen vorgestellt. Ein ausgewählter Bereich der Dispersion wird temperaturabhängig untersucht und die gemessene Zustandsdichte wird vorgestellt.

### 5.1 Struktur und Grundzustand von LaF<sub>3</sub>

LaF<sub>3</sub>-Kristalle weisen eine Struktur auf, die typisch ist für viele Trifluoride mit Lanthaniden- und Aktinidenelementen.

Die Kristallstruktur von LaF<sub>3</sub> war lange Zeit aufgrund der schwer festzustellenden F-Positionen im unklaren. In den ersten Abschnitten werden Grundzustand und statische Eigenschaften vor allem von zweien dieser Strukturen näher betrachtet, der P6<sub>3</sub>/mmc-Struktur und der tatsächlichen P $\bar{3}$ c1-Struktur der Einheitszelle. Erstere ist dabei eine höhersymmetrische Variante der letzteren und zeichnet sich durch geringere Rechenzeit und bessere Handhabbarkeit aus.

### 5.1.1 Das hexagonale Kristallsystem

$\text{LaF}_3$  kann für alle in diesem Kapitel zu diskutierenden Strukturen im hexagonalen System dargestellt werden. Abbildung 5.1 zeigt die hexagonale Brillouinzone, die sich durch eine in  $c$ -Richtung des Kristalls (hier auch mit  $[001]$  bezeichnet) andere Gitterkonstante auszeichnet als in  $a$ - $([100])$  oder  $b$ - $([010])$  Richtung der Basalebene, senkrecht dazu. In hexagonal dicht gepackten Kristallen liegt das ideale Verhältnis der Gitterkonstanten von  $c$  zu  $a$  bei  $\frac{c}{a} = \sqrt{8/3}$  [Kitt 88].

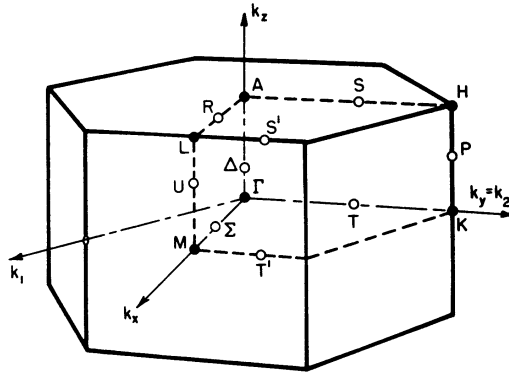


Abbildung 5.1: Die hexagonale Brillouinzone.

Die Basisvektoren im direkten Raum des allgemeinen hexagonalen Systems lassen sich schreiben als:

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = a(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{3}, 0), \quad \vec{a}_3 = c(0, 0, 1), \quad (5.1)$$

wobei  $a$  die Gitterkonstante in  $(x,y)$ -Ebene,  $c$  diejenige in der dazu senkrechten  $z$ -Richtung meint. Die Winkel zwischen den Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  in der Basalebene betragen  $120^\circ$ , zwischen den  $\vec{a}_1$  oder  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  je  $90^\circ$ . Das Volumen der Elementarzelle errechnet sich zu  $V = a^2 c \frac{1}{2} \sqrt{3}$ .

Die reziproken Basisvektoren ergeben sich zu

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3} \sqrt{3} (\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3} \sqrt{3} (0, 1, 0), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1), \quad (5.2)$$

mit einem Winkel von  $60^\circ$  zwischen  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ . In Abbildung 5.1 sind diese Basisvektoren nicht eingezeichnet. Sie würden die Flächenmitten der Rechtecke (M-Punkte) durchstoßen.

### 5.1.2 Zur Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von  $\text{LaF}_3$  wurde in der Literatur lange kontrovers diskutiert: Die Schwierigkeit der Strukturbestimmung hatte vor allem ihre Ursache in der Kombination

von Seltenerd- und Fluor-Ionen, d.h. dem Zusammentreffen von schweren und leichten Atomen. Aufgrund der höheren Zahl von Elektronen für  $\text{La}^{3+}$  im Vergleich zu  $\text{F}^-$  ergeben sich Streuverhältnisse von 5.4:1 für La gegenüber F bei Röntgenstreuung und 1.5:1 bei Neutronstreuung [Greg 83]. Neutronendiffraktion ist somit besser zur Bestimmung der F-Positionen geeignet, die sich in den verschiedenen Strukturen nur wenig unterscheiden. Röntgeninterferenzbilder sind vor allem vom Metallgitter dominiert und die Position der  $\text{F}^-$ -Ionen ist nur schwer festzusetzen. Dies gilt für alle Verbindungen von Seltenen Erden mit Fluoriden mit Tysonitstruktur, in der Trifluoride der leichteren Lanthanide, wie auch Ce-, Pr-, Nd- und Sm-Trifluorid [Ofte 29, Laih 83], und eine Zahl von Aktiniden kristallisieren [Nage 73]. Systeme mit schwereren Lanthaniden kristallisieren in orthorombischer oder  $\text{YF}_3$ -Struktur.

Aufgrund der relativ einfach zu sehenden Lagen der Seltenerd-Ionen in den Experimenten war deren Festlegung schnell geklärt. Die meisten Autoren stimmen darin überein. Die  $\text{La}^{3+}$ -Ionen sind in hoch-symmetrischen Positionen, welche allein zu einer (pseudo-) hexagonalen Zelle mit zwei Formeleinheiten führen würde. Nur kleine Abweichungen der  $\text{F}^-$ -Ionen von den Hochsymmetrie-Positionen dieser einfacheren Struktur führen zu einer größeren, tatsächlichen Zelle mit sechs Formeleinheiten.

Die Schwierigkeit in der Strukturbestimmung mag ein Grund dafür gewesen sein, daß verschiedene Experimente in verschiedenen Kristallstrukturen für  $\text{LaF}_3$  und andere Tysonite resultierten. So wurden sowohl eine achttatomige als auch eine 24- und sogar 36-atomige Zelle vorgeschlagen.

Als vermutlich erster beschäftigte sich Oftedal 1929/1931 [Ofte 29, Ofte 31] mit der Struktur von  $\text{LaF}_3$ . Röntgenaufnahmen bei Zimmertemperatur an künstlichem  $\text{LaF}_3$ -Pulver und Laue- und Drehkristallaufnahmen an natürlich vorkommendem Tysonit, einem La-Ce-Fluorid, ergaben aufgrund der Pulveraufnahmen hexagonal dicht gepackte Metallionen mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Allerdings zeigte die Laueaufnahme zusätzliche Reflexe, welche nur mit einer dreimal größeren Zelle erklärt werden konnten. Deren Größe ist dabei von den Lagen der F-Ionen bestimmt. Die Atompositionen wurden über plausible Ionenradien bestimmt. Da kein piezoelektrischer Effekt gefunden wurde, auch wenn das Vorhandensein eines schwachen Effekts nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde nachfolgend im Gegensatz zu 1929 die höhersymmetrische, zentrosymmetrische Raumgruppe  $D_{6h}^3 = P6_3/\text{mcm}$  bestimmt [Ofte 31].

Schlyter [Schl 52] fand bei einer Zimmertemperatur-Messung an natürlichem Tysonit keine Reflexe, die eine große Zelle rechtfertigen würden. Aus Abstandsüberlegun-

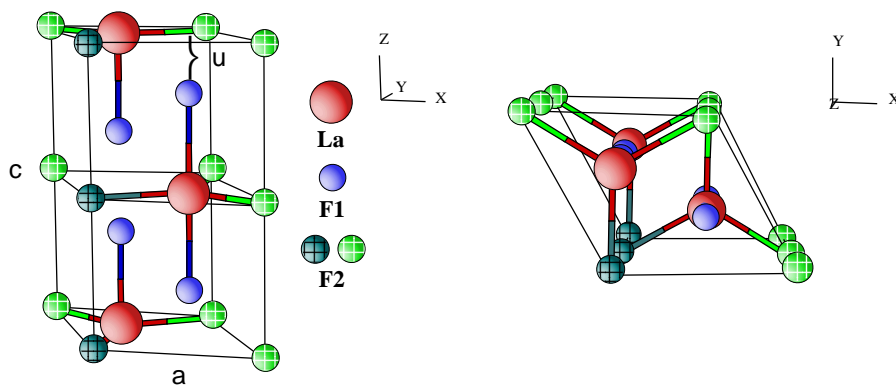
gen kam er im Prinzip zum gleichen Ergebnis wie Oftedal, nur daß er eine kleinere, höhersymmetrische Zelle feststellte mit zwei Formeleinheiten und acht Atomen in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ .

Mansmann [Mans 64, Mans 65] kam mit Röntgenuntersuchungen ebenfalls bei Zimmertemperatur der realen Struktur schon näher: Er schloss aufgrund eines Fehlens des piezoelektrischen Effektes auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe und fand wegen plausibler Ionenabstände eine Zelle mit sechs Formeleinheiten in der  $P\bar{3}c1$ -Symmetrie, die auch die gefundenen schwachen, zusätzlichen Reflexe erklären konnte.

Vor allem diese beiden Strukturen, die achttomige  $P6_3/mmc$ -Struktur und die 24-atomige  $P\bar{3}c1$ -Struktur mit geringerer Symmetrie, werden im folgenden besprochen.

### Beschreibung der Strukturen

Die hochsymmetrische Struktur  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) [Henr 69], die von Schlyter [Schl 52] gefunden und bereits von Oftedal [Ofte 29] erwähnt wurde, ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Sie besteht mit zwei Lanthan- und sechs Fluor-Atomen, die sich aus zwei F2 und vier F1 symmetrieäquivalenten Atomen zusammensetzen, insgesamt also aus acht Atomen in der Zelle. Der Kristall stellt eine Stapelung zweier Schichttypen in  $c$ -Richtung dar, bei denen sich La-F-Schichten mit Schichten aus reinem F abwechseln. Die auf diese Weise gebildete Art Schichtgitter mit vier Ebenen senkrecht zur  $c$ -Richtung in der Elementarzelle ist in Abbildung 5.2 dargestellt.



**Abbildung 5.2:**  $\text{LaF}_3$ : Achttomige Struktur  $P6_3/mmc$  in Seitenansicht (links) und von oben (rechts). Die symmetrieinäquivalenten Atome sind mit verschiedenen Farben gekennzeichnet. Zum Vergleich mit der 24-atomigen Struktur wurden für die F2-Atome zwei verschiedene Farbcodierungen gewählt.

Zwei F2-Atome sitzen in der kristallographischen Position (2b) bei  $(0,0,\frac{1}{4})$  und



$(0,0,\frac{3}{4})$ , hier im Bild um je  $\frac{1}{4}$  in  $z$ -Richtung nach unten verschoben, also bei  $(0,0,0)$  und  $(0,0,\frac{1}{2})$ . Vier weitere F1 besetzen eine Position (4f) mit freiem internen Parameter  $u$  bei  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},u), \dots$  und zwei La bei  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4})$  und  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4})$ , bzw. in Abbildung 5.2 bei  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0)$  und  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ , wie in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1:  $\text{LaF}_3$ : Symmetrieeinäquivalente Atompositionen für die  $P6_3/mmc$ -Struktur (Nr. 194) [Henr 69].

F2 (2b)	$(0,0,\frac{1}{4})$
F1 (4f)	$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},u)$
La (2c)	$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4})$

Der rechte Teil der Abbildung 5.2 zeigt eine Projektion entlang der  $c$ -Achse. Es ergeben sich so Ebenen ähnlich einer Graphitschicht aus Sechsecken genau übereinander, dazwischen liegen BN-artige Schichten aus abwechselnd F und La. (Dabei gehen die LaF-Schichten bei  $z = 3/4$  aus denen bei  $z = 1/4$  durch Spiegelung an der  $(\bar{2}10)$ -Ebene hervor.) Die F-Atome der LaF-Schichten sitzen genau zwischen den Mittelpunkten der Sechsecke der benachbarten reinen Fluor-Schichten, die La-Atome liegen zwischen zwei F-Atomen. In  $c$ -Richtung des Kristalls ergeben sich so Ketten  $\text{La-F-F} \dots$  umgeben von Ketten  $\text{F-F-La} \dots$  [Mans 65].

Die tatsächliche Kristallstruktur von  $\text{LaF}_3$  wird aber eine geringer-symmetrische sein. Die Einheitszelle der 24-atomigen Struktur  $P\bar{3}c1$ , wie von Mansmann [Mans 65] gefunden, ist in Abbildung 5.3 gezeigt und setzt sich aus zwölf F1-, vier F2-, zwei F3- und sechs La-Atomen zusammen. Die symmetrieeinäquivalenten Positionen (bzgl. Abb. 5.3 um  $\frac{1}{4}$  in  $z$ -Richtung verschoben) sind in Tabelle 5.2 nach den Kristallographischen Tafeln [Henr 69] gegeben. Zusätzlich finden sich in Tabelle 5.2 die Positionen von zwei weiteren 24-atomigen Strukturen,  $P6_3cm$  und  $P6_3$ , die später noch diskutiert werden sollen. Die Symmetrie nimmt dabei von  $P\bar{3}c1$  nach  $P6_3$  ab, und die Zahl der symmetrieeinäquivalenten Positionen nimmt zu.

Die  $P\bar{3}c1$ -Struktur unterscheidet sich von der höhersymmetrischen hauptsächlich durch kleine Verschiebungen der  $\text{F}^-$ -Ionen. Die La-Ionen liegen ungefähr in einer Ebene mit den F2- und F3-Ionen [Mans 65]. Die F2 und F3 sitzen auf einer dreizähligen Achse und bilden mit den  $\text{La}^{3+}$ -Kationen ein graphitartiges, leicht gewelltes Netz bei  $c = 1/4$  und

Tabelle 5.2:  $\text{LaF}_3$ : Symmetrieinäquivalente Atompositionen für die  $\overline{P}3c1$ -,  $P6_3cm$ - und die  $P6_3$ -Struktur (Nr. 165, bzw. Nr. 185 und Nr. 173) [Henr 69].

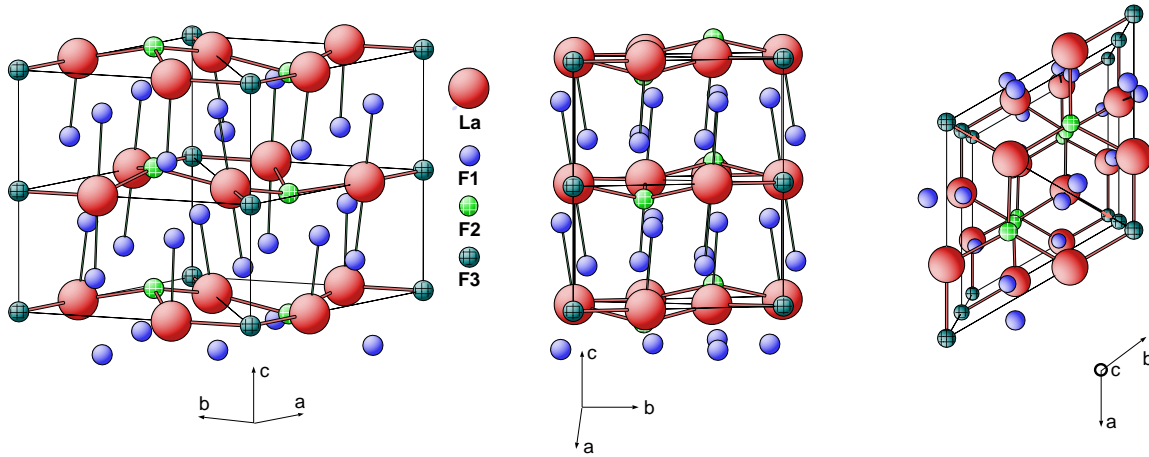
	$\overline{P}3c1$	$P6_3cm$	$P6_3$
F3 (2a)	$(0,0,\frac{1}{4})$	F1 (2a) $(0,0,z)$	F1 (2a) $(0,0,z)$
F2 (4d)	$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z)$	F2 (4b) $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z)$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F2 (2b)} \quad (\frac{1}{3},\frac{2}{3},z) \\ \text{F3 (2b)} \quad (\frac{1}{3},\frac{2}{3},z) \end{array} \right.$
F1 (12g)	$(z,y,z)$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F3 (6c)} \quad (x,0,z) \\ \text{F4 (6c)} \quad (x,0,z) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F4 (6c)} \quad (x,y,z) \\ \text{F5 (6c)} \quad (x,y,z) \end{array} \right.$
La (6f)	$(x,0,z)$	La (6c) $(x,0,z)$	La (6c) $(x,y,z)$

$c = 3/4$  (bzw. bei  $c = 0$  und  $c = 1/2$  in Abbildung 5.3). Die F1 besetzen hier allgemeine Positionen und bilden eine Zwischenschicht dazu. Der Parameter für die La-Positionen wurde im Vergleich zu den älteren Arbeiten von Oftedal und Schlyter [Ofte 31, Schl 52] nur leicht variiert.

Die höhersymmetrische  $P6_3/mmc$ -Struktur würde sich wieder ergeben, wenn man die F2 so verschiebt, daß sie auf gleicher Ebene mit den La und F3 zu liegen kommen und die F1 so, daß sie in der vertikalen Spiegelebene durch den Ursprung und die La-Atome liegen, wie mit Abbildung 5.3 verifiziert werden kann.

Hier sind nun die Ketten  $\text{La-F-F}\cdots$  in  $c$ -Richtung leicht geknickt. Die Schichten schieben sich so zusammen, daß sich die F-Atome benachbarter F-Schichten, zwischen denen keine La liegen, etwas nähern; so entstehen gewellte F-Ebenen und eine dichtere Packung. In  $c$ -Richtung ergeben sich somit Ketten der Folge  $\text{F}(0-z)\text{-La}(1/4)\text{-F}(1/2+z)\text{-F}(1-z)\cdots$ , umgeben von Ketten  $\text{F}(0+z)\text{-F}(1/2-z)\text{-La}(3/4)\text{-F}(1+z)\cdots$  (bzw. um  $1/4$  verschoben in  $c$ -Richtung in Abb. 5.3). Tatsächlich erreicht man eine noch dichtere Packung der Schichten, wenn man durch Drehung der F-Ebenen in der Ebene die F-Atome verschiedener Schichten nicht mehr genau übereinander, sondern auf Lücke zu liegen bringt. Die Ketten in  $c$ -Richtung sind nun gewinkelt. Die F werden dabei mal vom Zentrum der Sechsecke weg-, mal hinbewegt. Um aber nicht zu nahe an die LaF-Schichten zu kommen, sind auch diese gewellt. Somit entsteht eine höhere Packungsdichte als bei der höhersymmetrischen Struktur [Mans 65].

Im rechten Teil der Abbildung 5.3 ist gut zu sehen, daß die La-Ionen Dreiecke

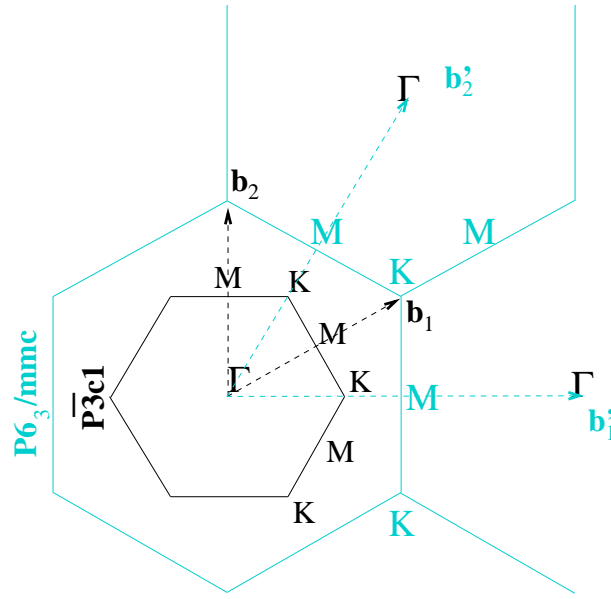


**Abbildung 5.3:**  $\text{LaF}_3$ : 24-atomige Struktur  $P\bar{3}c1$  in Seitenansicht (links bzw. Mitte) und von oben (rechts). Die symmetrieeinäquivalenten Atome sind mit verschiedenen Farben gekennzeichnet.

bei  $z = \frac{1}{4}$  und einem Drittel der Gitterkonstanten formen, ein weiteres bei  $z = \frac{3}{4}$  ist um  $60^\circ$  gedreht. Durch diese Vergrößerung der Elementarzelle erniedrigt sich dabei die Symmetrie von hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) auf trigonal ( $P\bar{3}c1$ ), und die Positionen in den gemischten LaF-Schichten werden in zwei nichtäquivalente aufgeteilt: Die F2 der achtatomigen Struktur teilen sich auf in F2 und F3, siehe Abb. 5.2 bzw. 5.3.

### 5.1.3 Zusammenhang der Einheitszellen

Die direkte Einheitszelle von  $P6_3/mmc$  steht in Verbindung mit der 24-atomigen Struktur über eine Verkürzung der  $a$ -Achse,  $a' = a/\sqrt{3}$ , unter Beibehaltung der alten  $c$ -Achse und einer Drehung um  $30^\circ$ . Die reziproke Einheitszelle von  $P6_3/mmc$  hat so die dreifache Größe der Zelle von  $P\bar{3}c1$ . In Abbildung 5.4 ist dieser Zusammenhang für die Basalebene ( $a, b$ ) dargestellt. Gezeigt werden sowohl die reziproke Einheitszelle der sechsmolekularen Struktur ( $P\bar{3}c1$ ), mit dunklem Strich dargestellt, als auch diejenige der zweimolekularen Struktur ( $P6_3/mmc$ ), heller gezeichnet. Es sind je die Richtungen der reziproken Basisvektoren  $\vec{b}_i$  und  $\vec{b}'_i$  eingetragen. Wie man leicht sieht, entspricht der Richtung von  $\vec{b}'_2$ , dem zweiten Basisvektor der zweimolekularen Struktur, die  $[110]$ -Richtung der sechsmolekularen Struktur im reziproken Raum und der  $\vec{b}_1$ -Richtung der sechsmolekularen Struktur die  $[110]$ -Richtung der zweimolekularen. Der  $\Gamma$ -M-Richtung ( $[100]$ -Richtung) der einen Struktur entspricht somit die  $\Gamma$ -K-M-Richtung (die  $[110]$ -Richtung) der jeweils anderen. Die sich so ergebende Abfolge von Hochsymmetrie-



**Abbildung 5.4:**  $\text{LaF}_3$ : Reziproke Einheitszelle der sechsmolekularen  $\overline{P3c1}$ - (schwarz) und zweimolekularen  $P6_3/mmc$ -Struktur (hell) mit reziproken Basisvektoren und den jeweiligen Hochsymmetriepunkten.

punkten entlang der Vektoren  $\vec{b}_2'$  ( $[010]$ ) in  $P6_3/mmc$  bzw.  $[110]$  in  $\overline{P3c1}$  und  $[110]$  in  $P6_3/mmc$  bzw.  $\vec{b}_1'$  ( $[100]$ ) in  $\overline{P3c1}$  ist in Tabelle 5.3 gegeben.

**Tabelle 5.3:**  $\text{LaF}_3$ : Abfolge der Hochsymmetriepunkte der Strukturen  $P6_3/mmc$  und  $\overline{P3c1}$  entlang der Vektoren  $\vec{b}_2'$  ( $[010]$ ) in  $P6_3/mmc$  bzw.  $[110]$  in  $\overline{P3c1}$  und  $[110]$  in  $P6_3/mmc$  bzw.  $\vec{b}_1'$  ( $[100]$ ) in  $\overline{P3c1}$ .

$\vec{b}_2'([010], P6_3mmc)$	$\Gamma$	$M$	$\Gamma$	$M$	$\Gamma$
$([110], \overline{P3c1})$	$\Gamma$	K	M	K	$\Gamma$
$\vec{b}_1'([100], \overline{P3c1})$	$\Gamma$	M	$\Gamma$	M	$\Gamma$
$([110], P6_3mmc)$	$\Gamma$	K	M	K	K

Der  $\Gamma$ -Punkt der sechsmolekularen Zelle stellt also sowohl den  $\Gamma$ -Punkt der zweimolekularen Zelle als auch ihren K-Punkt dar, und so könnten sich idealerweise die Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt von  $\overline{P3c1}$  zu 2/3 aus den Frequenzen des K-Punktes von  $P6_3mmc$  und zu 1/3 aus Frequenzen des  $\Gamma$ -Punktes zusammensetzen.

### 5.1.4 Projektion der 24-atomigen Struktur auf die $(a,b)$ -Ebene

Abbildung 5.5 zeigt im oberen Teil die Projektion einer Elementarzelle der  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur auf die  $(a,b)$ -Ebene ( $c = 0$ ). Mit eingetragen ist heller gezeichnet die Einheitszelle der  $\text{P}6_3/\text{mmc}$ -Struktur. Nur die Positionen der Atome in der hellen Umrandung sind in dieser Symmetrie realisiert.

Der untere Teil zeigt die Projektion der  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur auf die  $(a,b)$ -Ebene. Ein gut zu sehender Unterschied zur  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur besteht in der ca.  $90^\circ$ -Drehung der Dreiergruppen bestehend aus einem  $\text{La}^{3+}$  und zwei  $\text{F}^-$  (F3 und F4) Atomen.  $\text{P}6_3\text{cm}$  hat nun im Gegensatz zu  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  keine Inversionssymmetrie mehr und sechs statt zwölf Symmetrieeoperationen.

Die Atompositionen der Strukturen sind in Tabelle 5.2 gegeben. Die  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur hat im Gegensatz zu  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  vier inäquivalente F-Positionen statt drei. Die Positionen der La-Atome bleiben unverändert und, zumindest in der  $(a,b)$ -Ebene, auch die der F1 und F2.

### 5.1.5 Weiterer Verlauf der Strukturbestimmung

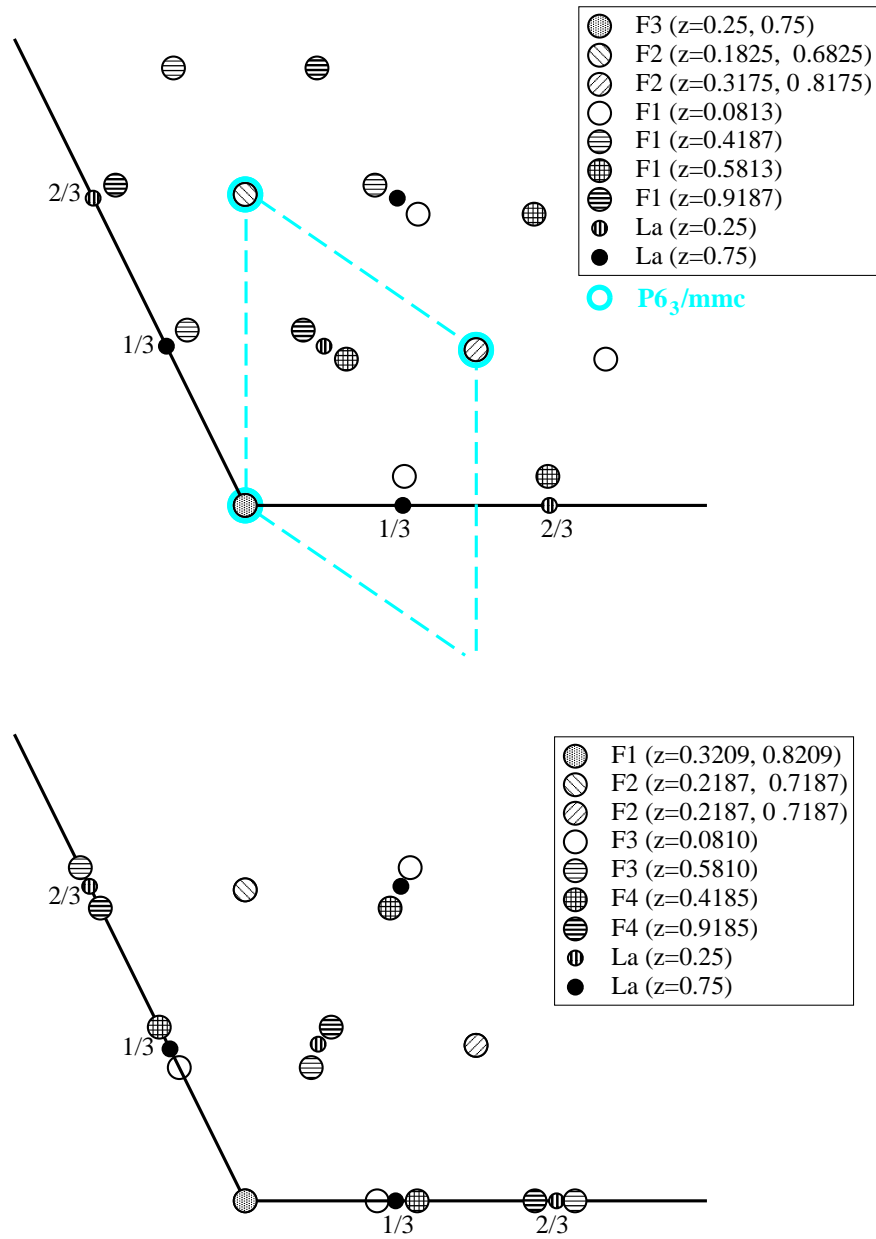
Die Struktur war aber mit der These Mansmanns und der gefundenen  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur [Mans 65] noch nicht endgültig geklärt. Auch weiterhin kamen verschiedene Arbeiten zu verschiedenen Ergebnissen.

Afanasiev [Afan 72] fand wie Oftedal [Ofte 31] die 24-atomige  $\text{P}6_3/\text{mcm}$ -Struktur mit drei inäquivalenten F-Plätzen. Zalkin [Zalk 66] schloss 1966 mit Diffraktionsexperimenten bei Zimmertemperatur aufgrund systematischer Auslöschungen von  $(h0l)$ -Reflexen mit  $l = 2n + 1$  auf eine 24-atomige Struktur mit Symmetrie  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ .

Oftedal, Schlyter, Mansmann und Zalkin machten nur Untersuchungen mit Röntgenstrahlen. De Rango et al. [Rang 66] hingegen kamen mit verschiedenen Meßmethoden, darunter Neutron- und Röntgendiffraktometrie und Druckkammerexperimenten, zum Ergebnis einer Zelle mit sechs Formeleinheiten und  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Symmetrie. Dabei waren v.a. Reflexe der Lauesymmetrie mit  $h - k = 3n$  sichtbar, die mit der kleineren Pseudozelle erklärt werden konnten. Weitere Reflexe waren dagegen nur mit Neutronen erkennbar. Hier macht sich die Komplementarität von Röntgenstrahlen und Neutronen bemerkbar.

### Verzwilligung

Auch Andersson et al. [Ande 68b] kamen mit NMR- und Röntgenmessungen auf die Lauesymmetrie  $6/\text{mmm}$  für den Kristall und die hexagonale Raumgruppe  $\text{P}6_3\text{cm}$ .



**Abbildung 5.5:**  $\text{LaF}_3$ : Oben: Projektion der direkten Einheitszelle der sechsmolekularen  $P\bar{3}c1$  [Mans 65] (schwarz) und zweimolekularen  $P6_3/mmc$ -Struktur (hell) auf die  $(a,b)$ -Ebene. Unten: Projektion der direkten Einheitszelle der sechsmolekularen  $P6_3cm$ -Struktur [Greg 83] auf die  $(a,b)$ -Ebene.

Diese Aussage wurde aber gleich nach dem Bekanntwerden der Ergebnisse von Zalkin [Zalk 66] und Mansmann [Mans 65] revidiert [Ande 68a], trotz der Ergebnisse von de Rango et al. Neue NMR Messungen ergaben als wahrscheinlichste Raumgruppe  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ , trotz gefundener hexagonaler Symmetrie. Dies kann mit der Annahme einer auf submikroskopischer Skala verzwilligten Kristallstruktur mit einem ausgeglichenen Verhältnis der Zwillingsdomänen erklärt werden.

Ein Kritikpunkt an der Feststellung der  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur war stets der nicht zu messende piezoelektrische Effekt ([Ofte 31],[Mans 65],[Greg 83],[Ande 68b]), der aber auch klein und von der hohen Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur maskiert sein könnte. Genau wegen des Fehlens dieses Effekts kamen Cheetham et al. [Chee 76] mit Neutronpulverdiffraktion bei Zimmertemperatur auf  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ , denn die Pulverdiffraktion allein konnte nicht zwischen verschiedenen Raumgruppen unterscheiden.

Weitere Untersuchungen mit Einkristalldiffraktion konnte nicht einmal zwischen achtatomiger und 24-atomiger Struktur unterscheiden, da nicht alle Kristalle sechs Formeleinheiten in der Zelle zu zeigen schienen [Grei 78]. Gregson et al. [Greg 83] erhielten mit Einkristall-Neutrondiffraktion  $\text{P}6_3\text{cm}$  als Kristallstruktur. Daß Pulverdiffraktion nicht zwischen den verschiedenen Gruppen unterscheiden konnte, deutet auf ähnliche Atomabstände hin, was sich wiederum in ähnlichen Gitterenergien bemerkbar machen sollte, wie dort berechnet.  $\text{P}6_3\text{cm}$  [Rang 66] war ein klein wenig stabiler als  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ . Als wenig stabil erwies sich  $\text{P}6_3/\text{mcm}$  [Ofte 31], das in  $\text{P}6_3\text{cm}$  relaxierte.

Dahl et al. [Dahl 84] haben die Kristallstruktur für Tysonit mittels des quadratischen Zeemaneffekts von  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen in  $\text{PrF}_3$  und Ramanspektroskopie in  $\text{LaF}_3$  bestimmt und fanden die verzwilligte  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Symmetrie konsistent mit allen Ergebnissen. Auch gab eine fehlende Richtungsdispersion der Ramanspektren eine Bestätigung einer zentrosymmetrischen Raumgruppe<sup>1</sup>, wie auch bei Bauman et al. [Baum 67] und Cerdeira et al. [Cerd 79] gefunden.

Die Neuauswertung z.B. der Diffraktionsdaten aus Neutronstreuung von Gregson et al. [Greg 83] unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer Verzwilligung [Zalk 85] oder wiederholte Diffraktionsmessungen ([Maxi 85] und [Kond 88]) an  $\text{NdF}_3$  führte zur  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur mit zwei Zwillingsdomänen.

$\text{LaF}_3$  neigt also zur Verzwilligung mit der  $c$ -Achse als Zwillingsachse. Diese bewirkt eine Rotation um  $180^\circ$  um eine Achse parallel zur  $c$ -Richtung oder mehrere andere Rotationen mit gleichem Resultat.

---

<sup>1</sup>Da Phononen in Infrarot- und Ramanuntersuchungen sehr ähnliche Frequenzen aufwiesen, stellte sich die Frage, ob bestimmte Moden sowohl Raman- als auch infrarotaktiv sind.

Die Diskrepanz bezüglich der Strukturbestimmung rührte wohl von der Tatsache her, daß sich die Reflexe in eine Gruppe starker Reflexe ( $h - k = 3n$ ), die hexagonale Lauesymmetrie zeigen und der Struktur  $P6_3/\text{mmc}$  entsprechen, und eine Gruppe schwacher Reflexe ( $h - k \neq 3n$ ), die zu einer Zelle mit 24 Atomen und Symmetrie  $\bar{3}m1$  führen, aufteilen lassen [Maxi 85]. Dabei trägt nur ca. die Hälfte der schwachen Reflexe zur Reduktion von  $6/\text{mmm}$  bei. Diese schwachen Reflexe waren aber nur bei Neutronendaten zu sehen. Dies konnte auch in einem unserer Experimente bestätigt werden [Schm 03a].

In  $\text{LaF}_3$  gibt es zwei unabhängige Orientierungen der Zwillingsdomänen. Die Intensität der überlagerten Reflexe richtet sich nach dem Verhältnis der beiden Domänen. Für ungleiches Verhältnis der Domänen  $V1/V2 \neq 1$  ist die Lauesymmetrie  $\bar{3}m1$ , für gleiches Verhältnis  $V1/V2 = 1$  ist sie  $6/\text{mmm}$ .

Mit Berücksichtigung der Verzwillingung wird ein Anstieg der Lauesymmetrie  $\bar{3}m1$  auf die Gittersymmetrie  $6/\text{mmm}$  beobachtet, ohne eine Änderung der Gitterkonstanten („merohedral twinning“). Das ist möglich, wenn das Symmetrieelement, das die Verzwillingung verursacht, zu den Symmetrieelementen des Gitters  $6/\text{mmm}$  gehört, nicht aber zur Lauegruppe des Kristalls ( $\bar{3}m1$ ) [Maxi 85]. Die jeweiligen Einkristalldomänen zeigen ein Symmetriezentrum und kristallisieren in  $P\bar{3}c1$ .

Verzwillingung hat keinen Effekt auf makroskopische optische Eigenschaften oder Winkelbedingungen für Diffraktion oder systematische Abwesenheiten, die sich aus der Raumgruppe ergeben. Die Reflexe  $(hkl)$  und  $(khl)$  sind eigentlich nicht identisch, aber Verzwillingung legt diese (durch die Spiegelebene  $1\bar{1}0$ ) übereinander und führt so zur Lauesymmetrie  $6/\text{mmm}$ , wenn beide Domänen gleich viel beitragen. Eventuell war dies auch bei Gregson [Greg 83] der Fall. Jede Messung war so ein Mittel von zwei Zwillingsorientierungen, auch wenn beide Domänen nicht je gleich beitrugen. Auch die Reflexe  $(hkl)$  und  $(hk\bar{l})$ , die im trigonalen verschieden sein sollten, überlagern in einer hexagonalen Symmetrie.

Aber nicht alle Reflexe werden von der Verzwillingung beeinflusst. Der Reflex  $(hhl)$  bleibt erhalten, wie auch  $(hk0)$ , das nicht von der Spiegelebene  $(001)$  verändert wird. Die nicht verfälschten Reflexe  $(hk0)$  und  $(hhl)$  erlauben dann eine Unterscheidung zwischen hexagonal und trigonal.

Mittlerweile wurde das merohedrische Zwillingsmodell, welches mit der Matrix  $(100,010,00\bar{1})$  beschrieben werden kann [Mull 99], auch in neueren Arbeiten bestätigt, wie z.B. bei Belzner et al. [Belz 94].



[Maks 85] und [Maxi 85] zeigten mit Röntgenstreuung an  $\text{PrF}_3$ , daß dies ebenso charakteristisch merohedrale Verzwillingung zeigt wie  $\text{LaF}_3$ . Die Wahrscheinlichkeit der Mikroverzwillingung ist nicht nur in  $\text{LaF}_3$ , sondern in der ganzen Klasse tysonitähnlicher Verbindungen  $\text{RF}_3$  mit  $\text{R}=\text{La-Sm}$  gegeben, siehe auch [Rena 00]. Die Positionen der R sind dabei für hexagonal und trigonal fast gleich. [Kond 88] äußerte die Vermutung, daß Verzwillingung eventuell durch den Einbau von Leerstellen ins Anionengitter vermieden werden könnte, da das Anionengitter verantwortlich für Kräfte sein soll, die zur Verzwillingung führen. Eine Auswahl experimentell bestimmter Atompositionen verschiedener Raumgruppen ist in Tabelle A.1 in Anhang A gegeben.

Im folgenden werden nun zuerst für die zweimolekulare Struktur *Ab-initio*-Grundzustandseigenschaften erläutert. In den darauffolgenden Abschnitten werden diese dann für die sechsmolekulare Zelle untersucht. Dazu werden auch experimentelle Daten gezeigt.

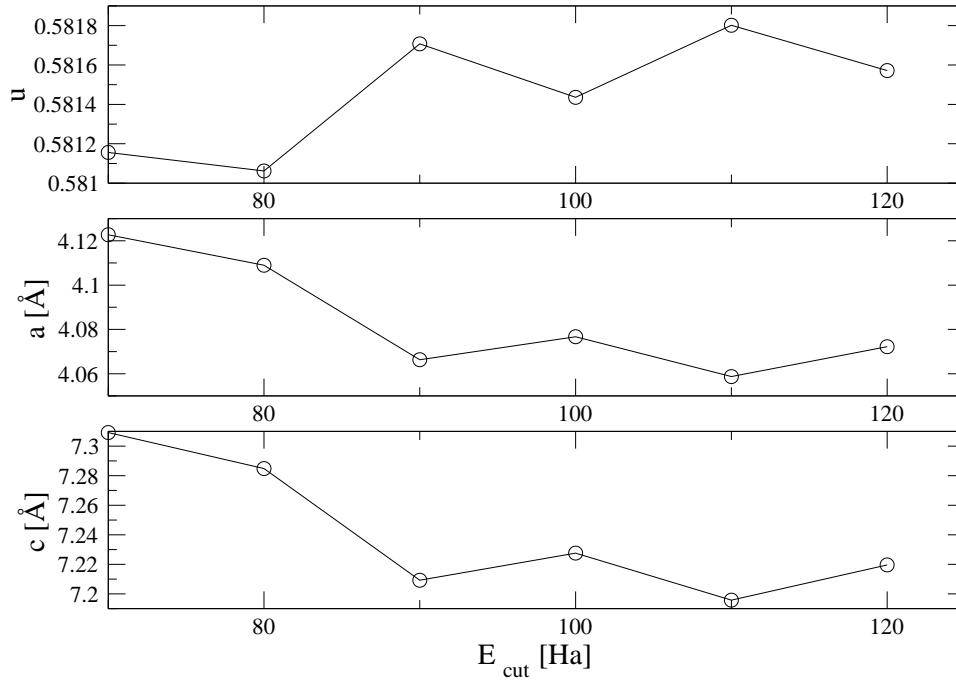
### 5.1.6 Zweimolekulare (vereinfachte) Struktur

Die zweimolekulare, idealisierte Struktur von  $\text{LaF}_3$  ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ,  $(\text{D}_{6h}^4)$ , Nr.194 [Henr 69]) besitzt zwei Formeleinheiten (acht Atome) in der Elementarzelle und ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Diese Struktur, in der die  $\text{F}^-$ -Atome hochsymmetrische Positionen besetzen, wird auch teilweise in der Literatur [Wyck 63] nach der Arbeit von Schlyter [Schl 52] zitiert.

Mit acht Atomen in der Elementarzelle und höherer Symmetrie sind sowohl statische als auch dynamische Eigenschaften mit wesentlich geringerem Aufwand zu berechnen als für die reale Struktur. Da die Abweichungen der beiden Strukturen nur auf kleinen Verschiebungen der F-Ionen beruhen, war die ursprüngliche Hoffnung, mit der Annahme der einfacheren Struktur Rechenzeit zu sparen und mittels Rückfalten der Bandstrukturen die dynamischen Eigenschaften der realen Struktur herleiten zu können.

Abbildung 5.6 zeigt das Konvergenzverhalten der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  und des internen Parameters  $u$  in Abhängigkeit von der Abschneideenergie in ABINIT. Zur Berechnung wurden HGH-Pseudopotentiale (siehe Abschnitt 1.3.1) in LDA verwendet. Bei einem speziellen  $\vec{k}$ -Punkte-Netz  $4 \times 4 \times 1$  wurde ein Abschneideradius von 110 Ha als ausreichend betrachtet, siehe Abb. 5.6.

Zum Vergleich wurde eine *Frozen-phonon*-Rechnung angestellt. In WIEN97 wurden *Muffin-tin*-Radien von 2.1 für La und F gewählt. Die Wellenfunktion wurde bis  $l_{\text{max}} = 10$  entwickelt und ein Abschneideradius von  $E_{\text{cut}} = 24 \text{ Ry}$  verwendet. Tabelle 5.4 zeigt



**Abbildung 5.6:**  $\text{LaF}_3$ : Konvergenzverhalten der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  und des internen Parameters  $u$  in [Å] der achttatomigen  $P6_3/mmc$ -Struktur in ABINIT in Abhängigkeit von der Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  in [Ha] bei  $4 \times 4 \times 1$  speziellen Punkten.

die Daten der von Schlyter [Schl 52] vermessenen Pseudozelle von  $\text{LaF}_3$  im Vergleich zu unseren mit Pseudopotential- und *Frozen-phonon*-Methode berechneten Parametern.

**Tabelle 5.4:**  $\text{LaF}_3$ : Berechnete und experimentelle Gitterparameter der Struktur  $P6_3/mmc$ .

Methode	$u$	$a$ [Å]	$c$ [Å]
Exp. <sup>1</sup>	0.57	4.148	7.354
Exp. <sup>2</sup>		4.13	7.36
ABINIT(HGH) <sup>3</sup>	0.5817	4.069	7.213
WIEN97(LDA) <sup>3</sup>	0.5815	4.087	7.210
WIEN97(GGA-PBE) <sup>3</sup>	0.5788	4.210	7.379

<sup>1</sup>[Wyck 63, Schl 52].

<sup>2</sup>[Rang 66].

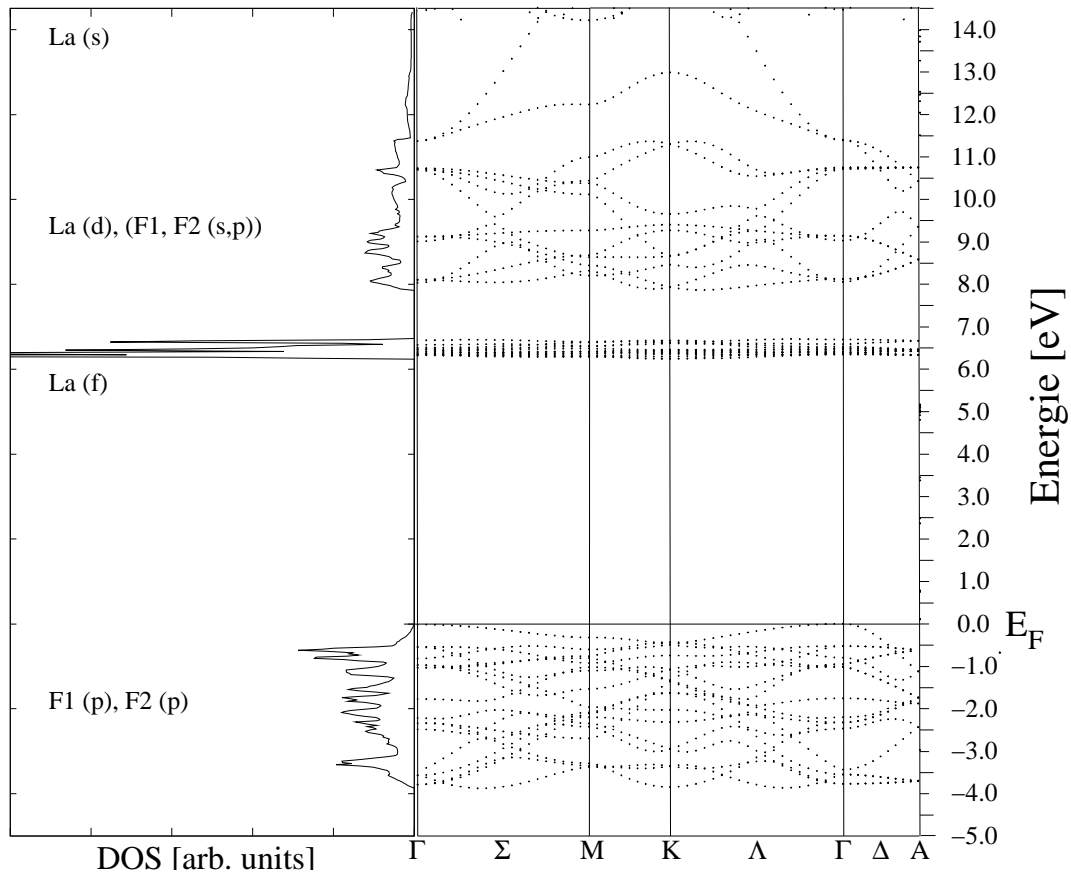
<sup>3</sup>Diese Arbeit.

Die LDA-Werte stimmen für die Pseudopotentialrechnung (ABINIT) und die *Frozen-phonon*-Rechnung (WIEN97) sehr gut überein. Auch in diesem Fall unterschätzt die LDA und überschätzt die GGA die Gitterkonstanten im Vergleich zu den experimentellen Werten.

### 5.1.7 Elektronische Eigenschaften der $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur

#### Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte

Abbildung 5.7 zeigt die elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte der achttatomigen  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur aus WIEN97 in LDA. Mit eingetragen sind im linken Teilbild



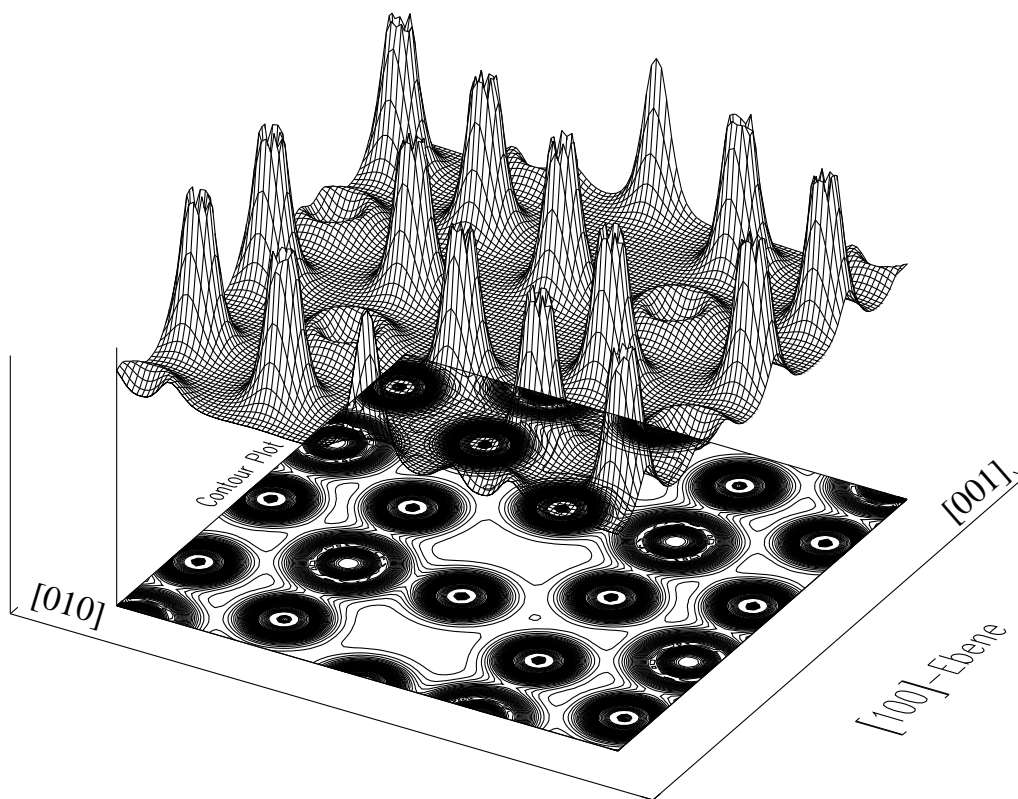
**Abbildung 5.7:**  $\text{LaF}_3$ : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte (links) der obersten besetzten und untersten unbesetzten Zustände der achttatomigen  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur in LDA.

der Figur die überwiegenden Charaktere der Bänder. Das unterste flache Leitungsband zwischen 6 und 7 eV wird somit vor allem durch die f-Bänder des La-Atoms verursacht. Die d- und s-Bänder des La-Atoms tragen im Leitungsbandspektrum bei etwas höheren

Energien bei, die Bänder der F1 und F2-Atome sind vor allem unterhalb der Fermienergie vertreten sowie etwas weniger stark auch im oberen Leitungsbandspektrum. Die direkte Bandlücke ergibt sich hier zu 6.344 eV am  $\Gamma$ -Punkt. Das Leitungsbandminimum befindet sich am K-Punkt.

### Elektronische Dichteverteilung

Abbildung 5.8 zeigt die Verteilung der elektronischen Valenz-Dichte der achttatomigen  $P6_3/mmc$ -Struktur. Dargestellt ist die  $[100]$ -Ebene mit kartesischer  $z$ -Richtung ( $[001]$ ) nach rechts oben und  $y$ -Richtung ( $[010]$ ) nach links. Die F2 (dunkler links unten im



**Abbildung 5.8:**  $\text{LaF}_3$ : Elektronische Dichteverteilung der achttatomigen  $P6_3/mmc$ -Struktur in LDA.

rechten Teil der Abbildung 5.2 dargestellt) wurden als Zentrum der Abbildung gewählt und sind in der Mitte als eine Reihe von  $\text{F}^-$ -Dichten zu erkennen, umgeben von Ketten bestehend aus abwechselnd  $\text{La}$ - und zwei  $\text{F1}$ -Atomen. Die  $\text{F}^-$ -Dichten sind im Gegensatz zu den  $\text{La}^{3+}$ -Dichten bedeutend schmaler und höher, aber, wie auch schon im Fall von  $\text{CaF}_2$ , siehe Abbildung 4.22, ist im Contourplot der Durchmesser der Dichten beider Atome vergleichbar. Am Contourplot ist auch zu erkennen, daß die F2 in  $z$ -Richtung

die geringste Bindung zueinander aufweisen. Zur besseren Unterscheidung der beiden Atomsorten wurde die Dichte in den Atomzentren nicht vollständig im Contourplot wiedergegeben.

### 5.1.8 Sechsmolekulare Struktur

Bei der Berechnung der 24-atomigen Strukturen schlug nicht nur die Kombination der Pseudopotentiale von Übergangsmetall Lanthan und Fluor in der Rechenzeit und im Speicherbedarf zu Buche, sondern auch die Tatsache, daß die Einheitszelle je 24 Atome enthält, mit jeweils sinkender Ordnung in der Symmetrie bei den drei verschiedenen Strukturen  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ ,  $\text{P}6_3\text{cm}$  und  $\text{P}6_3$ . Die allgemeinen Atompositionen der Strukturen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

#### Grundzustandsenergien

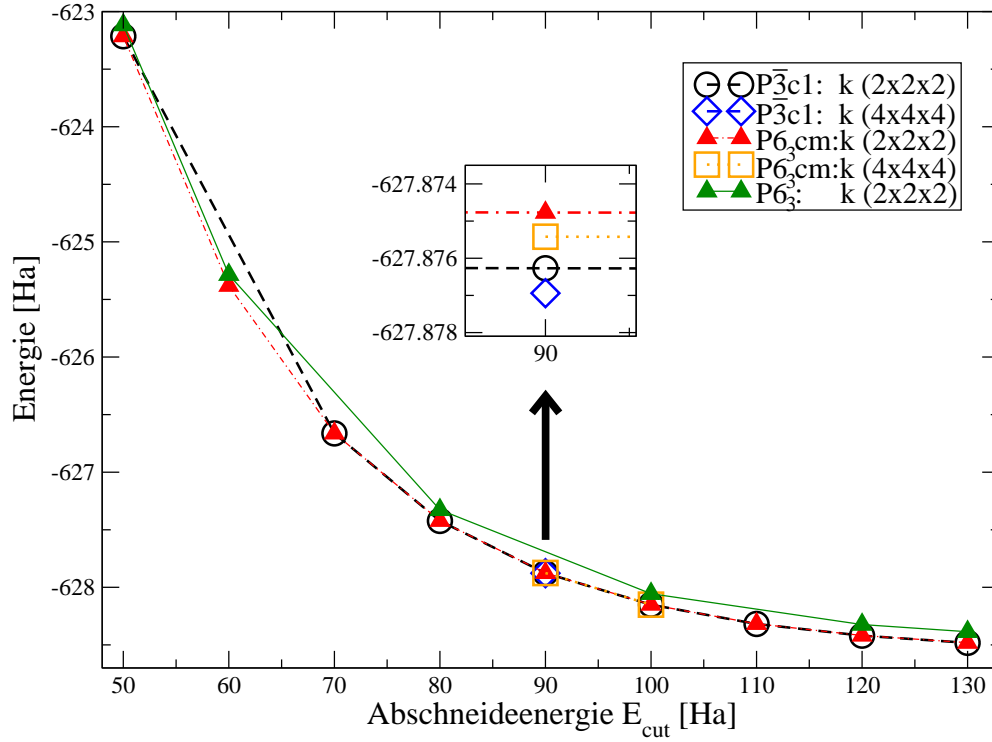
Im Gegensatz zur experimentellen Situation in Abschnitt 5.1.2 ist die Struktur aus theoretischer Sicht weniger klar. Die Grundzustandsenergien der unterschiedlicher Strukturen  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ ,  $\text{P}6_3\text{cm}$  und  $\text{P}6_3$  wurden für verschiedene Abschneideenergien zwischen 50 und 130 Ha und für die speziellen Punkte  $2\times 2\times 2$  und  $4\times 4\times 4$  (für  $\text{P}6_3$  nur  $2\times 2\times 2$ ) in ABINIT berechnet. Als Atompositionen wurden jeweils die experimentellen Koordinaten von Mansmann [Mans 65] bzw. Gregson et al. [Greg 83] für  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  und  $\text{P}6_3\text{cm}$  gewählt. Für die experimentell in  $\text{LaF}_3$  nicht realisierte  $\text{P}6_3$ -Struktur wurden Werte aus Parametern von  $\text{YH}_3$  [Geld 03] extrapoliert, dem, wie auch schon  $\text{LaF}_3$ , ursprünglich die Struktur  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  zugeordnet wurde, wo aber auch aufgrund kleiner symmetriebrechender Verschiebungen die Strukturen  $\text{P}6_3\text{cm}$  und  $\text{P}6_3$  als möglich gesehen werden.

Das Resultat ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Ein energetischer Unterschied der Strukturen  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  und  $\text{P}6_3\text{cm}$  ist auf den ersten Blick nicht zu erkennen. Lediglich  $\text{P}6_3$  zeigt eine durchwegs höhere Grundzustandsenergie. Die Vergrößerung in der Bildmitte zeigt nochmal das Verhalten der Grundzustandsenergie bei einer Abschneideenergie  $E_{\text{cut}} = 90$  Ha. Man sieht,  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  weist eine um ca.  $2\times 10^{-3}$  Ha leicht geringere Energie als  $\text{P}6_3\text{cm}$  auf. Die Energie für das  $4\times 4\times 4$  Netz liegt auch leicht unterhalb der für das jeweilige  $2\times 2\times 2$  Netz. Ein spezielles  $\vec{k}$ -Punkte-Netz  $2\times 2\times 2$  scheint für die Rechnung aber ausreichend zu sein.

Um einen Vergleich zu erhalten, wurden die Grundzustandsenergien der  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ - und  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur auch von G. Deinzer<sup>2</sup> mit PWSCF mit ultraweichen Pseudopotentialen und einer Abschneideenergie von 25 Ha und einem Satz von  $2\times 2\times 2$  speziellen Punkten

---

<sup>2</sup>Private Mitteilung.



**Abbildung 5.9:**  $\text{LaF}_3$ : Grundzustandsenergien der drei verschiedenen 24-atomigen Strukturen  $P\bar{3}c1$  und  $P6_3cm$  für verschiedene  $\vec{k}$ -Punkt-Netze  $2 \times 2 \times 2$  und  $4 \times 4 \times 4$  und  $P6_3$  für  $2 \times 2 \times 2$ . Der kleinere Ausschnitt zeigt vergrößert das Verhalten bei  $E_{\text{cut}} = 90$  Ha.

nach der Methode von Monkhorst und Pack berechnet. Ein Vergleich mit unseren erhaltenen Grundzustandsenergien ist in Tabelle 5.5 gegeben. Innerhalb ABINIT wurde dabei eine Abschneideenergie von 110 Ha und das gleiche  $2 \times 2 \times 2$  spezielle Punkte-Netz verwendet. Für beide Symmetrien, die hexagonale wie die trigonale, wurden die Kräfte

**Tabelle 5.5:**  $\text{LaF}_3$ : Energien (in [Ha]) der relaxierten  $P\bar{3}c1$ - und der  $P6_3cm$ -Struktur.

	ABINIT	PWSCF
$P\bar{3}c1$	-628.3041	-738.4317
$P6_3cm$	-628.3028	-738.4312

auf die Atome relaxiert. Die resultierenden Kräfte waren kleiner als  $2 \cdot 10^{-3}$  Ha/ $a_{\text{Bohr}}$  pro Atom. Die Rechnungen ergaben einen Energieunterschied für die höhersymmetri-

sche (trigonale)  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur um nur  $10^{-3}$  Ha kleiner als für die niedrigersymmetrische (hexagonale)  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur, vgl. Tabelle 5.5. Nur aufgrund dieses kleinen Unterschiedes kann man nicht entscheiden, welche der Strukturen die energetisch begünstigte ist. Um die tatsächliche Struktur von  $\text{LaF}_3$  theoretisch zu bestimmen, sind weitere Berechnungen aussagekräftiger physikalischer Eigenschaften wie dielektrische Konstante und Phononfrequenzen nötig.

### Gitterkonstanten

Tabelle 5.6 zeigt die teilweise vorläufigen Resultate für die Gitterkonstanten in der  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur aus *Ab-initio*-Methoden und Neutronenstreuung im Vergleich zu Werten aus der Literatur, siehe hierzu auch [Schm 04a].

Tabelle 5.6:  $\text{LaF}_3$ : Vergleich berechneter Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  (in Å) mit experimentellen Werten aus Neutronendiffraktion für die  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur.

Methode	LDA		GGA(PBE)	
	$a$	$c$	$a$	$c$
VASP(PAW) <sup>1</sup>	7.026	7.201		
ABINIT(HGH)vorläufig <sup>1</sup>	7.000	7.162		
CASTEP <sup>2</sup>			7.305	7.478
Exp. (295 K) <sup>3</sup>	7.20	7.37		
Exp. (293 K) <sup>4</sup>	7.194	7.357		
Exp. (300 K) <sup>5</sup>	7.188	7.359		
Exp. (300 K) <sup>1</sup>	7.186	7.355		
Exp. (150 K) <sup>1</sup>	7.178	7.341		
Exp. (20 K) <sup>1</sup>	7.171	7.336		

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

<sup>2</sup>Ref. [Wink 03] mit ultraweichen Pseudopotentialen.

<sup>3</sup>Ref. [Belz 94] Neutron- und  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung

<sup>4</sup>Ref. [Belz 94]  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung

<sup>5</sup>Ref. [Mull 99] Röntgenanalyse

Die Gitterkonstanten aus der Neutronstreuung resultieren aus einer Diffraktionsmessung am Einkristall am Instrument D19 [Schm 03a] und sind vor allem deswegen

für den Vergleich der hier gewonnenen theoretischen Ergebnisse interessant, da diese im Gegensatz zu den anderen Werten der Literatur neben Werten bei Zimmertemperatur auch Werte bei 20 und 150 K angeben.

In ABINIT wurde ein  $1 \times 1 \times 1$  und in VASP wurde ein  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack-Netz benutzt. Aufgrund des Rechenaufwandes konnte das Netz bisher nicht weiter konvergiert werden. In ABINIT wurde eine Abschneideenergie von 80 Ha, in VASP von 36 Ha verwendet und für ausreichend empfunden. Die Rechnungen wurden in LDA durchgeführt.

Wie in anderen Fällen auch wird die Gitterkonstante hier in LDA unterschätzt und überschätzt in GGA. Das hat natürlich Konsequenzen für andere relevante physikalische Eigenschaften, z.B. Phononenfrequenzen, die im Gegenzug allgemein in LDA überschätzt werden und unterschätzt in GGA. Für alle weiteren Rechnungen ist deshalb eine gute Kenntnis der Genauigkeit der Grundzustandseigenschaften und der Sensitivität ausgewählter dynamischer Eigenschaften von den statischen Eigenschaften essentiell. Desweiteren sollten die Grundzustandseigenschaften mit experimentellen Daten bei niedrigen Temperaturen verglichen werden, wo sich die totale Energie und die freie Energie am wenigsten unterscheiden.

Eine weitere Relaxation der Gitterparameter existiert für die  $\text{P6}_3$ -Struktur mit 50 Ha und einem speziellen  $\vec{k}$ -Punkte-Netz von  $1 \times 1 \times 1$  und ergibt mit  $a = 7.14 \text{ \AA}$  und  $c = 7.31 \text{ \AA}$  ein zu Werten der  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ -Struktur in etwa vergleichbares Ergebnis.

## Relaxierte Parameter

Die Tabellen 5.7 und 5.8 zeigen die relaxierten reduzierten Koordinaten der drei Strukturen  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ ,  $\text{P6}_3\text{cm}$  und  $\text{P6}_3$  im Vergleich zu anderen Rechnungen und experimentellen Werten, sofern vorhanden. Die relaxierten Gitterparameter der  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ - und  $\text{P6}_3$ -Struktur sind mit experimentellen Daten im vorhergehenden Abschnitt gezeigt. Die allgemeinen Positionen sind in Tabelle 5.2 gegeben.

Die Rechnungen mit ABINIT in LDA stellen nur vorläufige und unkonvergierte Ergebnisse dar. Da aber die Berechnung der Grundzustandsenergien für die jeweilige Struktur vergleichbare Energie ergibt, sind die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt. Die Rechnungen für  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  wurden mit einem Netz von  $1 \times 1 \times 1$  und einer Abschneideenergie von 80 Ha berechnet, die Rechnungen für  $\text{P6}_3\text{cm}$  wurden mit einem speziellen Punkte-Netz  $2 \times 2 \times 2$  und 30 Ha erstellt. Letztere sind Relaxationen bei festen Gitterparametern und deshalb mit Vorsicht zu genießen.  $\text{P6}_3$  wurde mit 50 Ha und  $1 \times 1 \times 1$  Netz berechnet, ohne Berücksichtigung weiterer Symmetrieoperationen außer der Identität.

Die experimentellen Daten für  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  von Müller-Bunz et al. [Mull 99] und Maximov



Tabelle 5.7:  $\text{LaF}_3$ : Vergleich relaxierter reduzierter Koordinaten mit experimentellen Werten für die  $P\bar{3}c1$ -Struktur.

Methode	$P\bar{3}c1$			
	La	F1	F2	F3
VASP(PAW) <sup>1</sup>	$(0.658, 0, \frac{1}{4})$	$(0.367, 0.054, 0.082)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.181)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$
ABINIT(HGH) vorläufig <sup>1</sup>	$(0.658, 0, \frac{1}{4})$	$(0.366, 0.054, 0.079)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.173)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$
CASTEP <sup>2</sup>	$(0.659, 0, \frac{1}{4})$	$(0.368, 0.058, 0.081)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.187)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$
Röntgenmessung <sup>3</sup>	$(0.659, 0, \frac{1}{4})$	$(0.366, 0.054, 0.081)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.187)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$
Röntgen/Neutronen <sup>4</sup>	$(0.660, 0, \frac{1}{4})$	$(0.366, 0.054, 0.081)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.187)$	$(0, 0, \frac{1}{4})$

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

<sup>2</sup>[Wink 03]: GGA-PBE

<sup>3</sup>[Mull 99]

<sup>4</sup>[Maxi 85]

Tabelle 5.8:  $\text{LaF}_3$ : Vergleich relaxierter reduzierter Koordinaten mit experimentellen Werten für die  $P6_3cm$ - und  $P6_3$ -Struktur.

	$P6_3cm$ (LDA) <sup>1</sup>	Experiment ( $P6_3cm$ ) <sup>2</sup>	$P6_3$ (LDA) <sup>1</sup>
La	$(0.669, 0, 0.244)$	$(0.674, 0, 0.25)$	$(0.657, 0.008, 0.313)$
F1	$(0, 0, 0.319)$	$(0, 0, 0.321)$	$(-0.017, 0.007, 0.387)$
F2	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.195)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.219)$	$(0.316, 0.674, 0.260)$
F3	$(0.277, 0, 0.077)$	$(0.286, 0, 0.081)$	$(0.316, 0.674, 0.760)$
F4	$(0.370, 0, 0.409)$	$(0.372, 0, 0.418)$	$(0.254, 0.005, 0.430)$
F5			$(0.607, 0.010, 0.983)$

<sup>1</sup>Diese Arbeit.

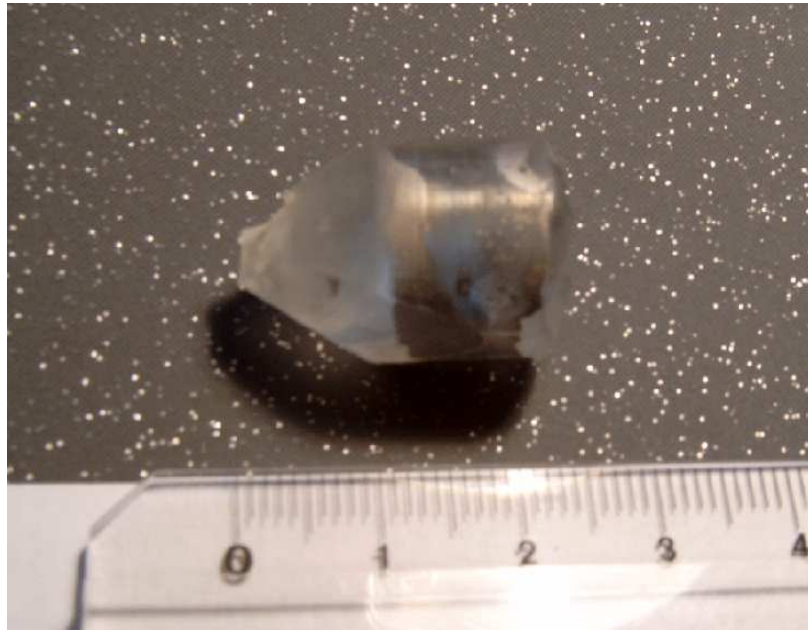
<sup>2</sup>[Greg 83]

et al. [Maxi 85], beide bei Zimmertemperatur gemessen, stimmen ungefähr mit anderen Messungen überein, z.B. mit Belzner et al. [Belz 94], der u.a. die Daten von Maximov et al. neu auswertete oder mit Zalkin et al. [Zalk 85], Cheetham et al. [Chee 76], Zalkin

et al. [Zalk 66] oder Mansmann [Mans 65]. Die Abweichungen sind höchstens in der zweiten Stelle hinter dem Komma, was auch für die Hochtemperaturmessungen von Belzner et al. zutrifft. Ebenso kamen im Fall von  $\text{P6}_3\text{cm}$  Gregson et al. [Greg 83] auf vergleichbare Koordinaten wie de Rango et al. [Rang 66].

### 5.1.9 Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente zu  $\text{LaF}_3$  wurden am Dreiachs-Spektrometer IN3 durchgeführt. Der



**Abbildung 5.10:**  $\text{LaF}_3$ : Der vermessene  $\text{LaF}_3$ -Kristall. Entlang der langen Achse verläuft um  $1\text{--}2^\circ$  nach oben gekippt die  $c$ -Achse des Kristalls (senkrecht dazu angeschliffen die Fläche normal zur ebenfalls leicht verkippten  $a$ -Achse, zeigt auf Betrachter). Die grau-metallisch glänzenden Anlagerungen an der Außenseite des Kristalls entstanden nach Aufheizen auf hohe Temperaturen und sind vermutlich angelagertes Lanthan.

Kristall war auf Basis der Raumgruppe  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  (Nr. 165) mit den Gitterkonstanten  $a = 7.185 \text{ \AA}$  und  $c = 7.351 \text{ \AA}$  vororientiert worden. Die Streuebene wurde mit den Richtungen  $[110]$  und  $[001]$  festgelegt: Die  $[001]$  (bzw.  $[002]$ )-Richtung ist leicht angeschliffen (siehe Vorderseite des Kristalls, zeigt auf den Betrachter in Abbildung 5.10) und verläuft entlang der langen Achse des Kristalls um ca.  $1\text{--}2^\circ$  nach oben gekippt. Die  $[110]$ -Richtung verläuft senkrecht dazu.

Als Monochromator wurde  $\text{Cu}(111)$ , als Analysator horizontal gekrümmter  $\text{PG}(002)$  ohne Kollimation mit  $\vec{k}_f = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  verwendet. Da der instrumentelle Aufbau am IN3

im Vergleich zum Experiment mit  $\text{CaF}_2$ , vgl. Abschnitt 4.1.3, nicht verändert wurde, ergibt sich hier die gleiche instrumentelle Auflösung.

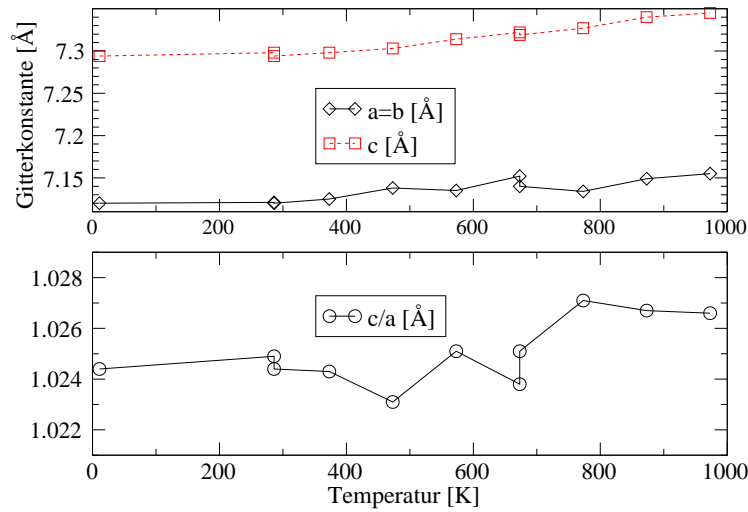
Zuerst wurde ohne Ofen oder Displex der Kristall bei Zimmertemperatur justiert. Die so erhaltenen Werte  $a = b = 7.145, c = 7.308$  weichen von den später gemessenen ab, siehe weiter unten im Text. Dies könnte an wegen Luftstreuung weniger genauen Ergebnissen oder an einer leichten Fehljustierung liegen.

Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von  $\text{LaF}_3$  wurden nun im Zuge der Kristall-Justierung an IN3 für neun verschiedene Temperaturen erhalten. Dabei wurde aufgrund zeitlicher Beschränkungen, als auch, weil ohne theoretische Vorhersage die Suche nach Moden schwer und auch ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen gänzlich unbekannt war und deshalb später fehlende Daten nachgemessen wurden, der Kristall nicht konsequent zu steigenden Temperaturen hin sondern eher sprunghaft und einige Temperaturen (673 K und Zimmertemperatur) zweimal vermessen. Die Pfeilsymbole  $\uparrow, \downarrow$  bezeichnen ob die Daten von höheren T abgekühlt ( $\downarrow$ ) oder von niedrigeren T aufgewärmt ( $\uparrow$ ) aufgenommen wurden, siehe Tabelle 5.9.

Tabelle 5.9:  $\text{LaF}_3$ : Am Dreiachs-Spektrometer IN3 gemessene Gitterkonstanten (in Å) bei verschiedenen Temperaturen (in K).

$T$	11 $\downarrow$	286	286 $\downarrow$	373 $\downarrow$	473 $\uparrow$	573 $\downarrow$	673 $\uparrow$	673 $\downarrow$	773 $\uparrow$	873 $\uparrow$	973 $\uparrow$
$a$	7.120	7.121	7.120	7.125	7.138	7.135	7.152	7.140	7.134	7.149	7.155
$c$	7.294	7.298	7.294	7.298	7.303	7.314	7.322	7.319	7.327	7.340	7.345
$c/a$	1.024	1.025	1.024	1.024	1.023	1.025	1.024	1.025	1.027	1.027	1.027

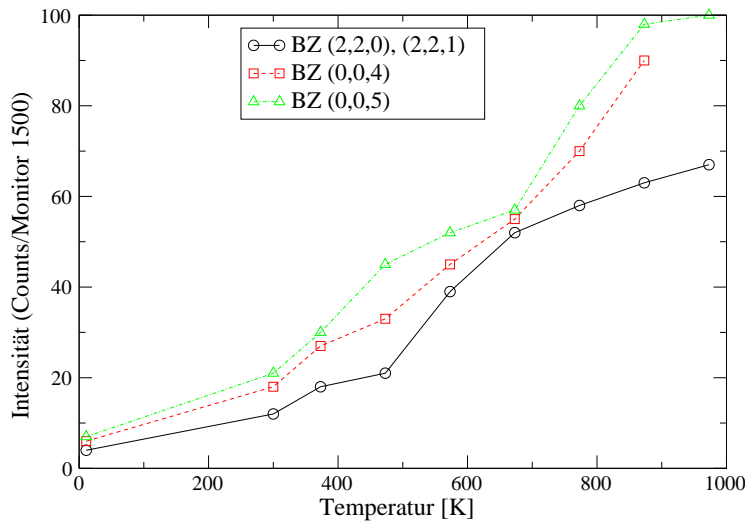
Abbildung 5.11 zeigt das Verhalten der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sowie deren Verhältnis  $c/a$  mit der Temperatur. Insgesamt läßt sich ein kontinuierlicher, leichter Anstieg der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sowie des Verhältnisses  $c/a$  beobachten. Ab ca. 800 K scheint das Verhältnis  $c/a$  ein Plateau zu erreichen. Kleine Abweichungen von einer linearen Steigung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur mögen an der Justage liegen und an der Tatsache, daß ja vorrangig eigentlich keine Präzisionsmessung der Gitterkonstante vorgenommen werden sollte und sich diese hier nur nebenbei mitergibt. Leider stimmen die Werte nicht ganz mit den von Belzner et al. erhaltenen Werten von  $a = 7.226$  und  $c = 7.372$  für Röntgenstreuung bei 793 K und  $a = 7.23$  und  $c = 7.396$  bei 973 K für Neutronenstreuung überein, die aber mit Vorsicht zu genießen sind, da dort eine teilweise Sublimation des Kristalls bei höheren Temperaturen stattfand [Belz 94], was zu einer schlechteren Datenqualität beitrug und



**Abbildung 5.11:**  $\text{LaF}_3$ : Gitterkonstante  $a$  und  $c$ , sowie das Verhältnis  $c/a$  in Abhängigkeit von der Temperatur (IN3).

zu hoher Absorption im Falle der Röntgenmessung.

Abbildung 5.12 zeigt als Beispiel den Untergrund wie er für  $\text{LaF}_3$  an IN3 in vier verschiedenen Brillouin-zonen und den acht verschiedenen Temperaturen (von 11 K, Zimmertemperatur bis 700°C in 100°C Schritten) gemessen wurde.



**Abbildung 5.12:**  $\text{LaF}_3$ : Beispiel für die Abhängigkeit des Untergrunds von der Temperatur für vier verschiedene Brillouin-zonen.

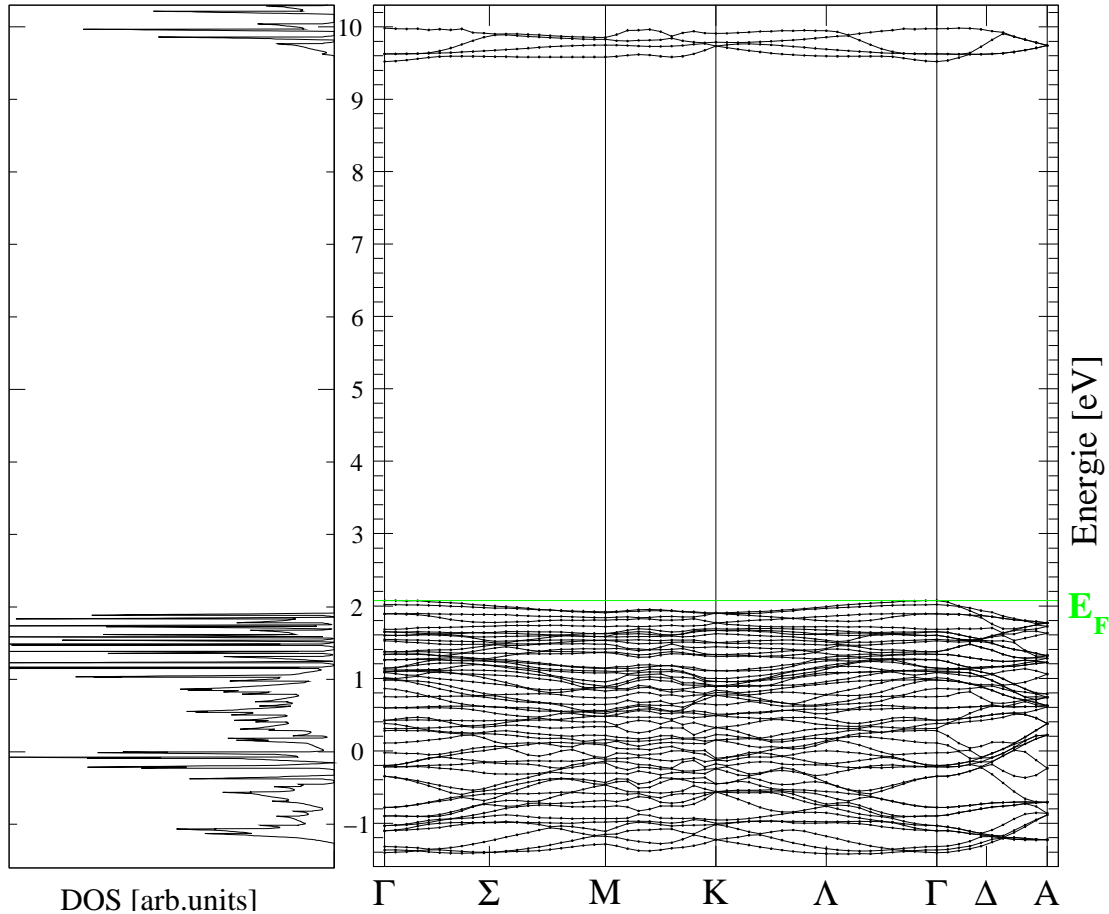
Wie in Abschnitt 3.2.1 angegeben, ist der Untergrund, z.B. bestehend aus Multiphononbeiträgen höher für eine höhere Zone und ist proportional zu  $Q^{2n}$  und steigt mit

der Temperatur. Der Untergrund wurde pro Brillouinzone und Temperatur je konstant gewählt.

### 5.1.10 Elektronische Eigenschaften der $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur

#### Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte

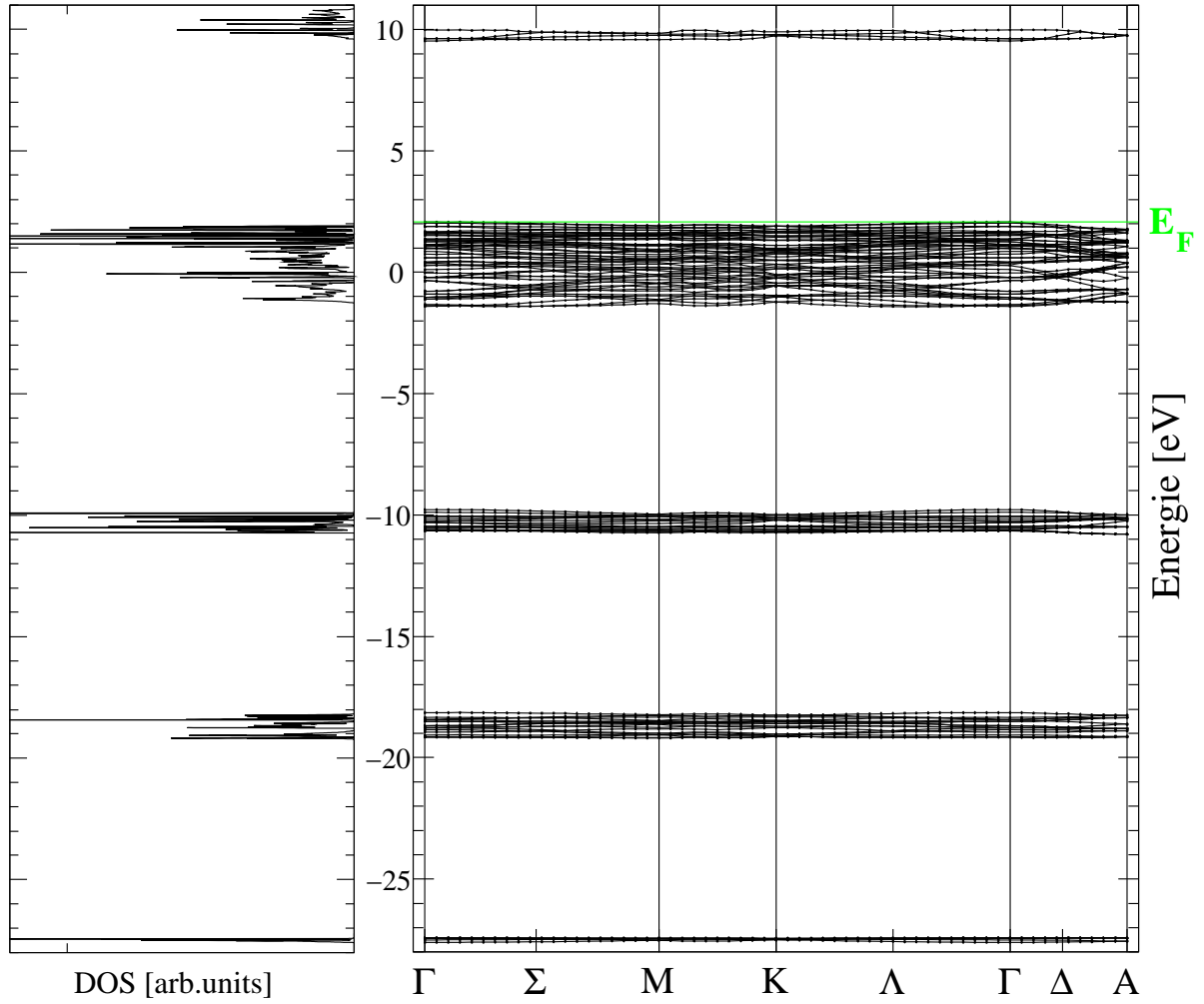
Die elektronische Bandstruktur wurde in ABINIT mit einer Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}} = 33 \text{ Ha}$  berechnet. Abbildung 5.13 zeigt die obersten Valenbänder und die untersten unbesetzten Bänder der elektronischen Bandstruktur zusammen mit der Zustandsdichte. Es zeigt sich eine direkte Bandlücke mit einem Wert von  $7.447 \text{ eV}$ . Die Bandstruktur mit der zugehörigen Zustandsdichte mit allen besetzten Bändern befindet sich in Abbildung 5.14.



**Abbildung 5.13:**  $\text{LaF}_3$ : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte (links) der obersten besetzten und untersten unbesetzten Zustände. Die Fermienergie ist mit  $E_F$  gekennzeichnet.

Wie für LDA-Rechnungen erwartet wird die Bandlücke unterschätzt. Ergebnisse

aus Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie zeigen eine Energielücke von 9.7 V für  $\text{LaF}_3$  [Wiem 90]. Dort wurde auch gezeigt, daß selbst bei Anwesenheit von Defekten keine elektronische Leitfähigkeit in  $\text{LaF}_3$  zu erwarten ist. Eine *Ab-initio*-LCAO-Methode mit CRYSTAL98 [Kuzn 03] überschätzt die Bandlücke stark ( $\approx 20$  eV).



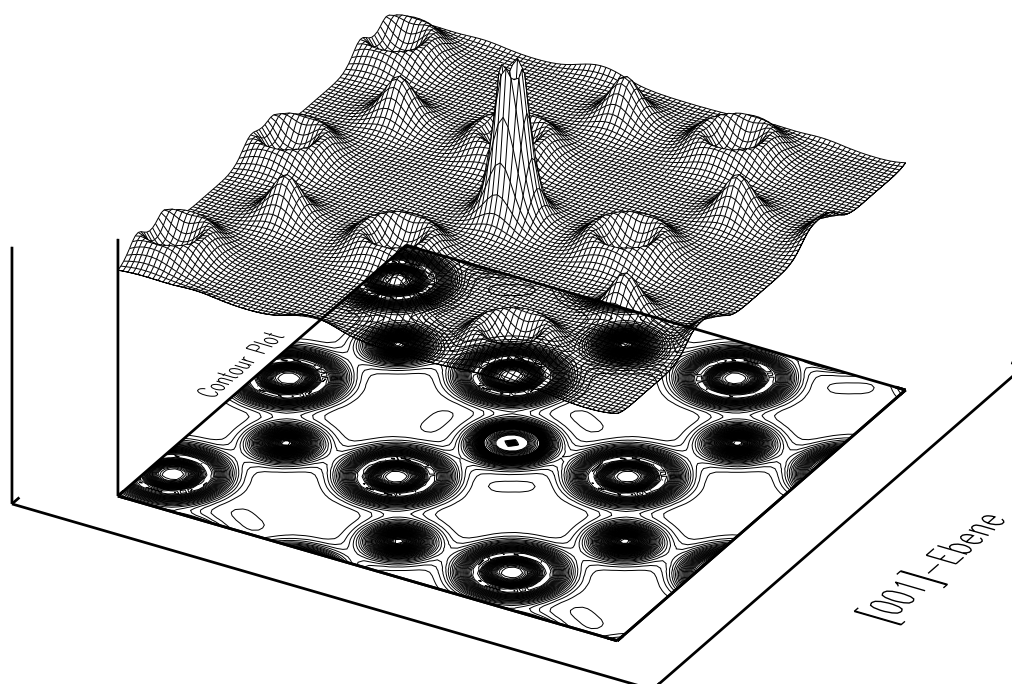
**Abbildung 5.14:**  $\text{LaF}_3$ : Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte (links).

Wie auch schon in der achtatomigen Struktur zeigt die Zustandsdichte einen relativ breiten Bereich besetzter Bänder unterhalb der Fermienergie  $E_F$ . In der achtatomigen Struktur erstreckte sich dieser bis ca.  $-4$  meV (siehe Abbildung 5.7), hier bis ca.  $-1.6$  meV. Ebenso zeigt sich hier wie auch schon in der achtatomigen Struktur ein fast dispersionsloses schmales Band der ersten unbesetzten Zustände, die in der achtatomi-

gen Struktur den La-Atomen zugeordnet werden konnten, wie hier ebenfalls [Wiem 90]. Das oberste Valenzband kann den F(2p)-Zuständen zugeordnet werden. Die Bandlücke unterscheidet sich hier mit 7.447 eV nur um ca. 1 eV zu der einfacheren Struktur, wo sich eine Lücke von 6.344 eV ergab. Aufgrund dieser großen Bandlücke kann  $\text{LaF}_3$  für den potentiellen Gebrauch als Laser-Gastmaterial dienen.

Nach Wiemhöfer et al. [Wiem 90] bestehen die untersten Leitungsbänder aus La(6s)- und 5d-Zuständen. Die obersten besetzten Zustände direkt unter der Fermikante sind F(2p)-Valenzbänder, gefolgt von La(5p)-Bändern, dort zwischen 10 und 20 eV angesiedelt. Die nächsttieferen Bänder befinden sich in Abbildung 5.14 bei ca. 20 und knapp unter 30 eV. Bei Wiemhöfer et al. [Wiem 90] bestehen die tieferen Valenzbänder aus F(2s)- und La(5s)-Zuständen.

Die Energien der Bänder stimmen relativ gut mit den Spektren aus Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie überein. Dort sitzen die La(5p)-Zustände ca. 10 eV unterhalb der obersten Valenzzustände, die F(2s) weitere 10 eV entfernt, gefolgt von La(5s)-Zuständen, die ca. 5 eV tiefer liegen [Park 93].



**Abbildung 5.15:**  $\text{LaF}_3$ : Elektronische Valenz-Dichteverteilung mit Contourplot in der (001)-Ebene.

### Elektronische Dichteverteilung

Abbildung 5.15 zeigt die elektronische Valenz-Dichteverteilung in der Struktur mit Parametern von Mansmann [Mans 65] in der (001)-Ebene, und zwar durch die Atome bei (000) und  $(1/3, 2/3, 0)$  etc. In Abbildung 5.3 wäre das somit die oberste bzw. unterste Schicht im Kristall.

Gut zu sehen ist das schmalere und hohe Dichteprofil von  $\text{F}^-$ , wie auch schon im Falle der achttatomigen Struktur, Abbildung 5.8, oder von  $\text{CaF}_2$ , Abbildung 4.22. Das Profil von  $\text{La}^{3+}$  hingegen ist etwas breiter und weniger hoch.

Als Mittelpunkt der Abbildung wurde das F3-Atom gewählt, leicht zu erkennen am höchsten Dichteprofil. In der gleichen Ebene liegen auch drei La-Atome der Einheitszelle. Die F2-Atome liegen etwas ober- bzw. unterhalb dieser Ebene, so daß von ihnen nur eine schwache Andeutung zu sehen ist. Die F1-Atome liegen weiter weg und sind hier nicht sichtbar (vergleiche dazu den rechten Teil der Abbildung 5.3).



## 5.2 Dynamische Eigenschaften von $\text{LaF}_3$

Im Gegensatz zur Fluoritstruktur wurde die Dynamik von  $\text{LaF}_3$  bisher kaum diskutiert. Vermutlich auch wegen der lange Zeit unklaren Struktur sind nur wenige theoretische Rechnungen sowie experimentelle Daten vorhanden.

In den folgenden zwei Abschnitten werden nun die berechneten dynamischen Eigenschaften zuerst der achttatomigen, höhersymmetrischen Struktur  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  betrachtet und dann die Dynamik der 24-atomigen Struktur  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  diskutiert. Die Resultate werden mit experimentellen Infrarot- und Ramanmessungen verglichen. Ein Vergleich zu der bisher ebenso diskutierten  $\text{P6}_3\text{cm}$ -Struktur wird hergestellt. Anschließend werden Neutronenstreuungsmessungen ausgewählter Moden und der phononischen Zustandsdichte bei verschiedenen Temperaturen vorgestellt.

Da sich die Struktur der geringer symmetrischen, achttatomigen Struktur von der realen 24-atomigen vor allem durch Verschiebung der  $\text{F}^-$ -Ionen auszeichnet, kann durch Studium von  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  und Vergleich mit der weniger symmetrischen Struktur bereits Information über den Einfluß von Ionenverschiebungen auf die Dynamik gewonnen werden.

Die Zahl der Entartungen in den verschiedenen Strukturen am  $\Gamma$ -Punkt ( $q = (0, 0, 0)$ ) und A-Punkt ( $q = (0, 0, 1/2)$ ) laut Symmetrie ist in Tabelle 5.10 gegeben. Die Summe in Klammern stellt die jeweilige Aufteilung in die verschiedenen Darstellungen dar. Diese werden sowohl für die achttatomige als auch 24-atomige Struktur am K- und  $\Gamma$ -Punkt diskutiert.

**Tabelle 5.10:**  $\text{LaF}_3$ : Anzahl der Moden mit verschiedenen Frequenzen und deren Aufteilung in Darstellungen im Zonenzentrum ( $\Gamma$ ) und am Zonenrand (A) verschiedener Strukturen.

	$\text{P}\bar{3}\text{c}1$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	$\text{P6}_3\text{cm}$
$\Gamma$ ( $q = (0, 0, 0)$ ):	48 (5+7+2×12+5+7)	16 (4×1+4×3)	48 (8+4+2×12+4+8)
A ( $q = (0, 0, 1/2)$ ):	24 (2×12)	8 (4+4)	24 (9+3+12)

Man sieht, mit geringerer werdender Symmetrie erhöht sich auch die Anzahl der verschiedenen Frequenzen, die Entartung sinkt.

Die Bestimmung der Symmetrieeigenvektoren und die Zuordnung ihrer Darstellungen erfolgte mit dem Programm Unisoft [Unisoft 92], welches die Zerlegung in Symmetrieeigenvektoren angibt, bzw. mit dem „Bilbao Crystallographic Server“ [Bilbao C 04], mit dem eine Zuordnung der Bezeichnungen der Darstellungen zu den Symmetrieei-

genvektoren möglich war. In der Zonenmitte kann so auch eine Klassifizierung nach infrarotaktiven, Raman-aktiven und stummen Moden erfolgen.

In Tabelle 5.11 ist die erlaubte Anzahl optischer Phononen für Raman- und Infrarotstreuung in den verschiedenen Symmetrien  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ ,  $\text{P}6_3\text{cm}$  und  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  aufgeführt nach [Dahl 84, Baum 67]. Die Moden lassen sich also aufteilen in die Darstellungen für die Raman-aktiven Moden  $\text{A}_{1g}$ ,  $\text{E}_{1g}$  und  $\text{E}_{2g}$  für  $\text{P}6_3/\text{mmc}$ , bzw. z.B.  $\text{A}_{1g}$  und  $\text{E}_g$  für  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  und  $\text{A}_{2u}$  und  $\text{E}_{1u}$  für die infrarotaktiven Moden in  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  bzw.  $\text{A}_{2u}$  und  $\text{E}_u$  in  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ . Dabei sind die E-Darstellungen in einachsigen Systemen typischerweise in der Basalebene polarisiert und so zweifach entartet, im Gegensatz zu den A- (und B-) Darstellungen, die einfach entartet sind. Die A-Darstellungen sind dann senkrecht dazu in  $c$ -Richtung des Kristalls polarisiert. Die Indizes g und u stehen für gerade oder ungerade Symmetrie. Im Falle der Raumgruppe  $\text{P}6_3\text{cm}$ , die kein Inversionszentrum besitzt, können die Moden sowohl Raman- als auch infrarotaktiv sein [Dahl 84].

Mit Infrarotabsorption und Ramanstreuung kann so ebenfalls ein Kriterium für die Strukturbestimmung erfolgen, wie es auf Seite 137 angedeutet wurde.

**Tabelle 5.11:**  $\text{LaF}_3$ : Erlaubte Anzahl optischer Phononen für Raman- und Infrarotstreuung in den verschiedenen Symmetrien, aus [Baum 67, Dahl 84]. Die Abkürzungen R und IR stehen für Raman- bzw. infrarotaktive Moden.

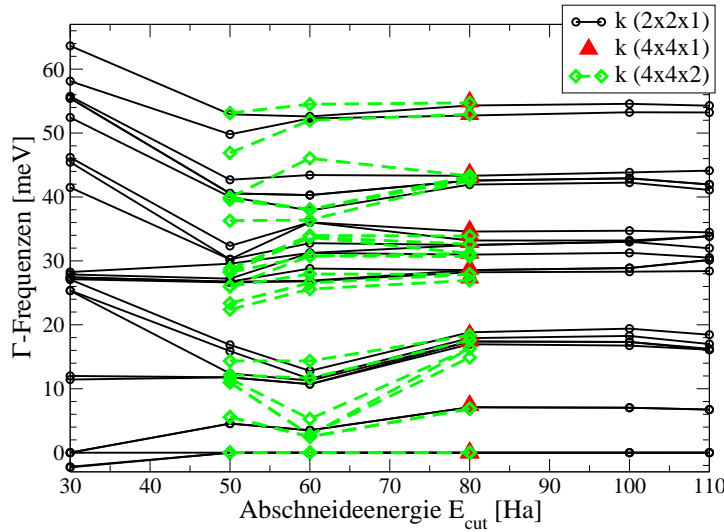
	$\text{P}6_3/\text{mmc}$	$\text{P}\bar{3}\text{c}1$	$\text{P}6_3\text{cm}$
$\text{A}_{1g}$ (R):	1	5	$\text{A}_1$ : 7
$\text{A}_{2u}$ (IR):	2	6	
$\text{E}_{2g}$ (R):	3	$\text{E}_g$ : 12	$\text{E}_2$ : 12
$\text{E}_{1g}$ (R):	1		$\text{E}_1$ : 11
$\text{E}_{1u}$ (IR):	2	$\text{E}_u$ : 11	

Im folgenden werden nun die Berechnungen zur Dynamik der verschiedenen Strukturen und die Diskussion der Moden in der Zonenmitte und an ausgewählten Punkten vorgestellt.

### 5.2.1 Dynamik der zweimolekularen Struktur

Zur Berechnung der dynamischen Eigenschaften der achttatomige Zelle ( $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ) wurden die relaxierten Strukturparameter  $a = 4.069\text{\AA}$  und  $c = 7.213\text{\AA}$  für die Gitter-

konstanten und für den internen Parameter  $u = 0.5817$  verwendet, siehe Tabelle 5.4 im vorhergehenden Kapitel. Die Dispersion der achtatomigen Struktur wurde wie die Grundzustandseigenschaften mit  $4 \times 4 \times 1$  speziellen  $\vec{k}$ -Punkten berechnet, was zehn spezielle Punkte in der irreduziblen Zone zu berechnen nötig machte. Ein Vergleich des Konvergenzverhaltens der experimentellen  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen in Abhängigkeit von Abschneideenergie und  $\vec{k}$ -Netz ist in Abbildung 5.16 gegeben. Für die relaxierten Parameter sollte sich dann das gleiche Konvergenzverhalten ergeben. Im Vergleich zu  $2 \times 2 \times 1$  speziellen Punkten stellt sich für ein dichteres Netz wie zu erwarten noch eine Änderung der Frequenzen ein. Für 80 Ha scheinen die Frequenzen für  $4 \times 4 \times 1$  Punkte genügend konvergent zu sein. Für diese Abschneideenergie wurde dann auch das rechnerisch bedeutend aufwendigere  $4 \times 4 \times 2$  Netz berechnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen  $4 \times 4 \times 2$  mit  $4 \times 4 \times 1$  speziellen Punkten mit nur einer kleineren Abweichung im Bereich 3.5 bis 4 THz.

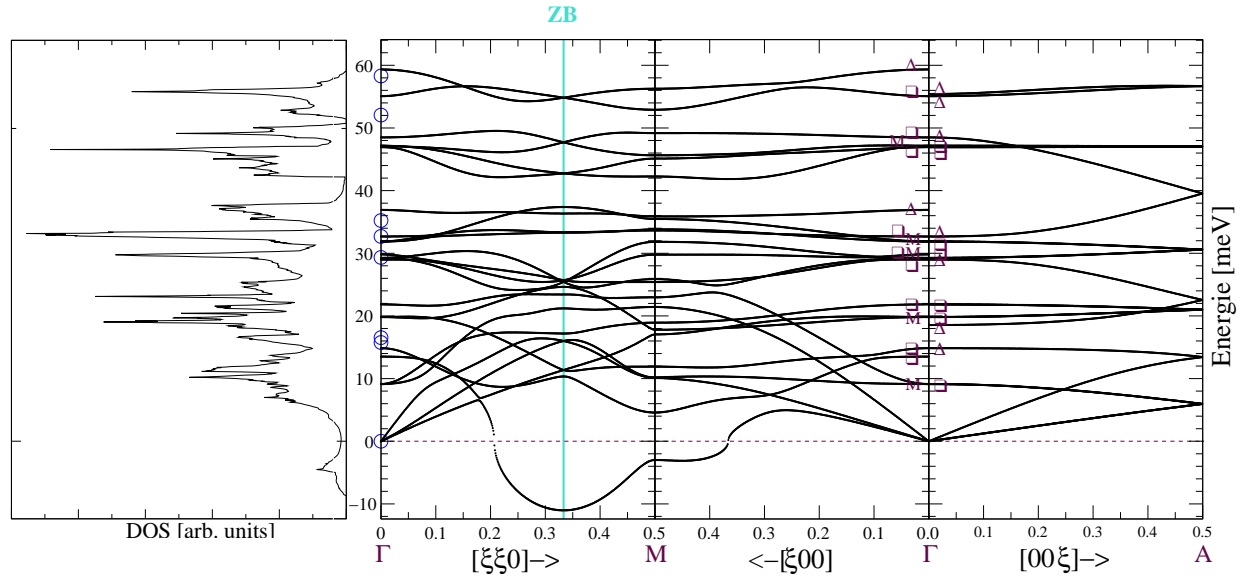


**Abbildung 5.16:**  $\text{LaF}_3$ : Konvergenzverhalten der experimentellen  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen in Abhängigkeit von der Abschneideenergie und für verschiedene Netze spezieller Punkte.

Eine Abschneideenergie von  $E_{\text{cut}} = 80$  Ha und ein Netz  $4 \times 4 \times 1$  spezieller Punkte wurde schließlich zur Berechnung der dynamischen Eigenschaften verwendet. Abbildung 5.17 zeigt die so berechnete Phononendispersion für die relaxierten Atompositionen von  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  zusammen mit der Einphononen-Zustandsdichte.

Da die Symmetrieeigenvektoren ein Auslenkungsmuster zeigen, das entweder in der Basalebene oder in  $c$ -Richtung polarisiert ist, kann auch nur der  $zz$ -Anteil der dynami-

schen Matrix berechnet werden. Die so zusätzlich mit WIEN97 erhaltenen longitudinalen Frequenzen mit  $\vec{q}$  parallel in  $[001]$  sind in Abbildung 5.17 mit Kreisen eingezeichnet. Mit der dort verwendeten *Frozen-phonon*-Methode wird die LO-TO-Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt nicht berücksichtigt.



**Abbildung 5.17:**  $\text{LaF}_3$ : Phononendispersion der achtatomigen relaxierten idealen Struktur  $P6_3/mmc$ , berechnet mit  $E_{\text{cut}} = 80 \text{ Ha}$  und  $4 \times 4 \times 1$  speziellen Punkten (ABINIT). Der Zonenrand ist mit „ZB“ bezeichnet. Die Kreise bezeichnen die mit WIEN97 gerechneten  $zz$ -Komponenten bei  $\Gamma$ . In  $\Gamma$ -A- und  $\Gamma$ -M-Richtung sind die Polarisationen der Moden transversal ( $\square$ ), longitudinal ( $\triangle$ ) und gemischt (M) nahe des  $\Gamma$ -Punktes mit eingezeichnet. Im linken Teilbild ist die Einphononen-Zustandsdichte zu sehen.

Man sieht die in hexagonalen Systemen zu erwartende Nichtkontinuität zwischen den Frequenzen der Basalebene und der  $\Gamma$ -A-Richtung. Eindeutig zu sehen ist auch eine Instabilität, mit einem maximalen Wert beim K-Punkt, welche auf eine Verdreifachung der Elementarzelle hindeutet, wie sie ja auch gefunden wird. Diese Instabilitäten spiegeln sich auch in einem „negativen Beitrag“ in der Einphononen-Zustandsdichte wider.

Insgesamt zeigt sich die Dynamik relativ sensitiv auf die Atompositionen: Eine Rechnung für die experimentellen Parameter [Wyck 63] ergibt höhere Frequenzen in der  $[001]$ -Richtung als in der dazu senkrechten Basalebene, umgekehrt zur Berechnung hier mit den relaxierten Parametern, siehe Abbildung 5.17.

In Übereinstimmung mit Tabelle 5.10 und einer Symmetrieanalyse mit dem Unisoft-Programm [Unisoft 92] gibt es am  $\Gamma$ -Punkt 14 verschiedene optische Frequenzen (zu-

sätzlich zu den akustischen, von denen die transversale Darstellung zweifach entartet ist), wie auch in  $\Delta$ -Richtung ( $\Gamma$ -A-Richtung). Am Zonenrand in  $c$ -Richtung, dem A-Punkt, gibt es aufgrund hoher Entartung acht verschiedene Frequenzen, wie in Abb. 5.17 leicht zu erkennen ist. Am K-Punkt, dem Zonenrand, mit „ZB“ in Abb. 5.17 bezeichnet, existieren 16 verschiedene Frequenzen. Keine Entartung ist am M-Punkt, sowie in den Richtungen  $\Gamma$ -K-M und  $\Gamma$ -M vorhanden.

Der Übergang von der hochsymmetrischen zur 24-atomigen Struktur vollzieht sich mittels einer Verdreifachung der Elementarzelle und einer Drehung um  $30^\circ$ . Die Instabilität am K-Punkt könnte dies andeuten. Deshalb werden nun zuerst die Moden am K-Punkt diskutiert, um das Schwingungsmuster der instabilen Mode zu bestimmen.

### Diskussion der Moden am K-Punkt

Am K-Punkt  $(1/3, 1/3, 0)$ , dem Zonenrand, existieren laut Symmetrieuntersuchung 16 Moden mit verschiedenen Frequenzen, die sich folgendermaßen aus sechs Darstellungen zusammensetzen:

$$2\text{IR1} + 2\text{IR2} + 3\text{IR3} + 5\text{IR4} + 2\text{IR5} + 2\text{IR6}. \quad (5.3)$$

Die Darstellungen IR3 und IR4 sind jeweils zweifach entartet.

In den ersten drei Darstellungen IR1, IR2 und IR3 sind die F1 in Ruhe. In den ersten beiden Darstellungen IR1 und IR2 schwingen die F2 jeweils in der Basalebene  $(x, y)$ , ebenso wie die La-Atome. In der dritten Darstellung IR3 schwingen die F2 in alle Richtungen, eines der La-Atome in  $z$ -Richtung, das andere ist in Ruhe. In der vierten Darstellung schwingt je eins der beiden F1 in der  $(x, y)$ -Ebene, das andere ist in Ruhe, bei den F2 das erste und vierte in  $(x, y)$  und das zweite und dritte entgegengesetzt in  $z$  bzw. umgekehrt, und bei den La-Atomen schwingt je eins in der Basalebene  $(x, y)$ , das andere ist in Ruhe. In der Darstellung IR5 bewegen sich die F1 gegenphasig in  $z$ -Richtung, die F2 in der  $(x, y)$ -Ebene und die La-Atome sind in Ruhe.

Und schließlich in der sechsten Darstellung IR6 schwingen die F1 gleichphasig in der  $z$ -Richtung, die F2 in der  $(x, y)$ -Ebene und die La sind in Ruhe. Dies ist auch die Darstellung, zu der die Mode der imaginären Frequenz am K-Punkt gehört. Das heißt, mit nur einer Verschiebung der Fluor-Atome, und zwar der F1 in  $z$ -Richtung und vor allem der F2 in der Basalebene, könnte eventuell eine Stabilität in der  $[\xi\xi 0]$ -Richtung, d.h. ein Verschwinden der imaginären Frequenzen erreicht werden. Die  $z$ -Komponente der F1 ist ein freier Parameter, aber die F2 sind in  $x$  und  $y$  durch die Symmetrie festgelegt und so auf bestimmte Positionen gezwungen. Hier wird also die Nichtstabilität der Struktur in dieser Symmetrie angedeutet. Daß keine Verschiebung

der La erfolgen muß, erscheint vernünftig, wenn man bedenkt, daß sich die Strukturen vor allem in den F-Positionen unterscheiden.

Diese instabile Mode, die imaginäre Frequenzen bis hin zum M-Punkt aufweist, zwingt auch Frequenzen in  $[\xi 00]$ -Richtung vom M-Punkt ab in den imaginären Bereich.

### Diskussion der Moden am $\Gamma$ -Punkt

Die Bestimmung der Symmetrieeigenvektoren am  $\Gamma$ -Punkt mit Hilfe des Unisoft-Programms [Unisoft 92] und die Zuordnung der Darstellungen [Bilbao C 04] hat den Vorteil, daß so den berechneten Eigenschwingungen der Moden aus dem ABINIT-Programm ihre Raman- bzw. Infrarotaktivität zugeordnet werden kann.

Bei voller Entartung, das ist in  $c$ -Richtung ( $[001]$ -Richtung) des Kristalls der Fall, gibt es am  $\Gamma$ -Punkt 16 verschiedene Frequenzen, bestehend aus 14 optischen und zwei verschiedenen akustischen Moden, eine davon zweifach entartet, in Übereinstimmung mit Tabelle 5.10. Sie setzen sich folgendermaßen aus acht verschiedenen Darstellungen zusammen:

$$1 A_{1g} + 3 A_{2u} + 1 E_{1g} + 3 E_{1u} + 3 E_{2g} + 1 E_{2u} + 1 B_{1u} + 3 B_{2g}. \quad (5.4)$$

Die Darstellungen  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  und  $E_{2g}$  sind Raman-aktiv, die Darstellungen  $A_{2u}$  und  $E_{1u}$  sind infrarotaktiv. Die restlichen Darstellungen ( $E_{2u}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$ ) werden als „silent modes“, stumme Moden, bezeichnet, sind also weder Raman- noch infrarotaktiv. Insgesamt ergeben sich so fünf Raman-aktive ( $1A_{1g} + 3E_{2g} + 1E_{1g}$ ) Moden und sechs infrarotaktive ( $2A_{2u} + 2E_{1u}$  optische Moden), in Übereinstimmung mit Tabelle 5.11. Die Schwingungsmuster der zugehörigen Eigenvektoren sind in Tabelle 5.12 zusammengefaßt.

In den Raman-aktiven Darstellungen  $A_{1g}$  und  $E_{1g}$  sind jeweils die F2- und La-Atome in Ruhe, die F1 schwingen paarweise gegeneinander in  $z$  in  $A_{1g}$  und in der Basalebene  $(x,y)$  in  $E_{1g}$ . In der Darstellung  $E_{2g}$  bewegen sich alle Atome jeweils paarweise antiparallel in  $(x,y)$ .

In den beiden infrarotaktiven Darstellungen,  $A_{2u}$  und  $E_{1u}$ , bewegen sich die Atome untereinander jeweils gleichsinnig parallel. In der Darstellung  $A_{2u}$  geschieht das für alle Atome nur in der  $z$ -Richtung des Kristalls, senkrecht zur Basalebene, in der Darstellung  $E_{1u}$  schwingen alle Atome in der  $(x,y)$ -Basalebene.

Die restlichen Darstellungen  $E_{2u}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  bezeichnen die sogenannten stummen Moden. Die F2- und La-Atome der Darstellungen  $E_{2u}$  und  $B_{1u}$  sind dabei jeweils in

Ruhe, die F1 schwingen paarweise gegensinnig in der Basalebene in  $E_{2u}$  und senkrecht dazu in  $z$  in  $B_{1u}$ . In der Darstellung  $B_{2g}$  hingegen schwingen alle Atome paarweise gegeneinander in  $z$ -Richtung.

Die symmetrieäquivalenten Atome schwingen also jeweils überwiegend in der Basalebene  $(x,y)$ , davon stärker in  $x$  und/oder  $y$  oder überwiegend senkrecht dazu in  $z$ . Für

Tabelle 5.12:  $\text{LaF}_3$ : Die Schwingungsmuster der verschiedenen Darstellungen in der  $P6_3/mmc$ -Struktur am  $\Gamma$ -Punkt.

Raman-aktive Moden:			
IR1 ( $A_{1g}$ )	F2 in Ruhe	$F11 = -F12 = F13 = -F14$ in $z$	La in Ruhe
IR5 ( $E_{1g}$ )	F2 in Ruhe	$F11 = -F12 = F13 = -F14$ in $(x,y)$	La in Ruhe
IR7 ( $E_{2g}$ )	$F21 = -F22$ in $(x,y)$	$F11 = -F12 = -F13 = F14$ in $(x,y)$	$La1 = -La2$ in $(x,y)$
Infrarotaktive Moden:			
IR4 ( $A_{2u}$ )	$F21 = F12$ in $z$	$F11 = F12 = F13 = F14$ in $z$	$La1 = La2$ in $z$
IR6 ( $E_{1u}$ )	$F21 = F22$ in $(x,y)$	$F11 = F12 = F13 = F14$ in $(x,y)$	$La1 = La2$ in $(x,y)$
„Silent Modes“:			
IR8 ( $E_{2u}$ )	F2 in Ruhe	$F11 = F12 = -F13 = -F14$ in $(x,y)$	La in Ruhe
IR10 ( $B_{1u}$ )	F2 in Ruhe	$F11 = F12 = -F13 = -F14$ in $z$	La in Ruhe
IR11 ( $B_{2g}$ )	$F21 = -F22$ in $z$	$F11 = -F12 = -F13 = F14$ in $z$	$La1 = -La2$ in $z$

$\vec{q}$  parallel  $[001]$  sind somit die Darstellungen  $A_{1g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  rein longitudinal und die Darstellungen  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$  und  $E_{2u}$  rein transversal. Umgekehrt sind für  $\vec{q}$  parallel  $[100]$  die Darstellungen  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$  und  $E_{2u}$  in der Basalebene polarisiert und die Darstellungen  $A_{1g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  rein transversal in  $z$ -Richtung.

In  $c$ -Richtung des Kristalls gibt es im Bereich bis zu 55.9 meV also 14 verschiedene optische Frequenzen, sieben davon sind longitudinal, weitere sieben transversal polarisiert. Alle transversalen Moden, das sind die Darstellungen  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$  und  $E_{2u}$ , (siehe oben), sind zweifach entartet.

Die vier optischen infrarotaktiven Moden setzen sich aus zwei longitudinal optischen Moden bei 18.4 meV und 55.9 meV ( $A_{2u}$ ) und den beiden zweifach entarteten transversal optischen Moden bei 21.9 meV und 46.9 meV ( $E_{1u}$ ) zusammen, vgl. Abbildung 5.17. Die transversal akustischen (zweifach entartet) und die longitudinal akustische Mode haben ebenfalls infrarotaktiven Charakter.

Die fünf Raman-aktiven Moden bestehen aus einer longitudinal optischen und vier zweifach entarteten transversal optischen Moden bei 48.5 ( $A_{1g}$ ) bzw. 9.14, 29.3, 47.2 ( $E_{2g}$ ) und 31.9 meV ( $E_{1g}$ ). Die restlichen fünf Frequenzen sind stumme Moden und setzen sich aus vier longitudinalen Moden bei 14.9, 29.0, 32.7 ( $B_{2g}$ ) und 55.1 meV ( $B_{1u}$ ) und einer transversalen Mode bei 19.8 meV ( $E_{2u}$ ) zusammen.

Für  $\vec{q}$  parallel zur [100]-Richtung der Basalebene sind die Darstellungen  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  und  $E_{2u}$  wie auch in der dazu senkrechten [001]-Richtung zweifach entartet. Die Darstellung  $E_{1u}$  hingegen weist in der Basalebene in [100] keine Entartung auf, wodurch sich zusätzlich eine akustische Mode und zwei optische, also neben den drei akustischen Zweigen 16 optische Frequenzen ergeben, s. Tabelle 5.10 bzw. Zerlegung 5.4. Davon sind zwei longitudinal optisch, neun transversal (vgl. Tabelle 5.11) und fünf gemischt optisch polarisiert, wobei letztere alle zweifach entartet sind.

Die Infrarotmoden, die in der [001]-Richtung noch zweifach entartet und transversal waren, spalten nun hier für  $\vec{q}$  parallel [100] in je eine longitudinale und eine transversale Mode auf. Die transversale Mode, die in der [001]-Richtung noch Eigenvektoren in der Basalebene aufwies, hat nun ein Auslenkungsmuster in [010]-Richtung.

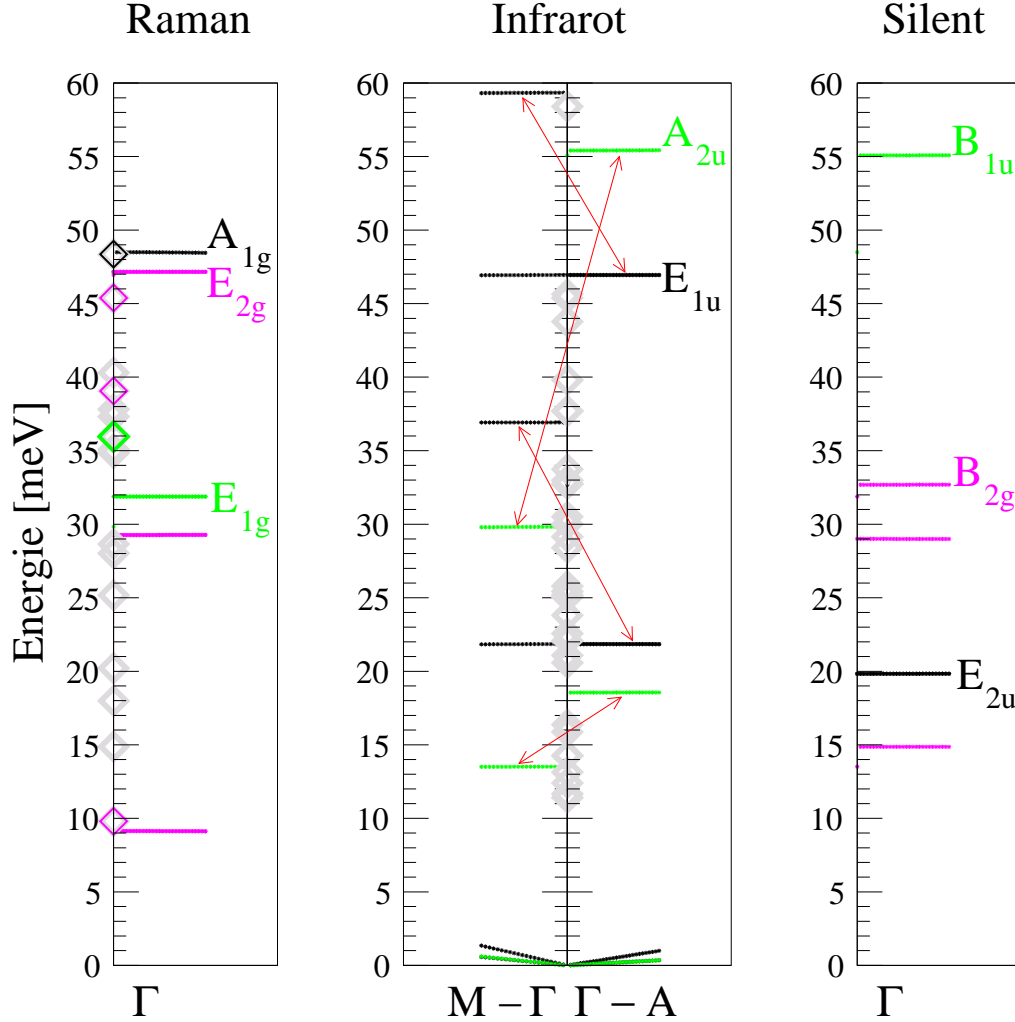
Die Ramanmoden sind für beide Richtungen, [100] und [001], die gleichen. Auch hier finden sich somit fünf Ramanmoden, von denen eine transversalen und vier gemischten Charakter haben, und sechs infrarotaktive Moden, die sich aus zwei longitudinalen und vier transversalen Moden zusammensetzen, in Übereinstimmung mit Tabelle 5.11. Es finden sich die gleichen fünf „silent modes“ wie in [001].

Die verschiedenen Polarisationsrichtungen sind in Abbildung 5.17 mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet. Für einen Vergleich der Frequenzen der jeweiligen Infrarot- und Ramanmoden mit den Frequenzen der 24-atomigen Struktur und experimentellen Werten sei auf die späteren Tabellen 5.15 und 5.14 in Abschnitt 5.2.2 verwiesen.

In Abbildung 5.18 sind die  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der Raman-, Infrarot- und stummen Moden nach ihrer jeweiligen Darstellung klassifiziert zusammen mit den experimentellen Werten dargestellt. Mit eingetragen sind auch die Ramanmoden, die im Experiment



stärker hervortraten und aus diesem Grund der höhersymmetrischen  $P6_3/mmc$ -Struktur zugeordnet wurden [Baum 67].



**Abbildung 5.18:**  $\text{LaF}_3$ : Raman-, Infrarot- (in der Basalebene  $M-\Gamma$  und senkrecht dazu, in  $\Gamma-A$ ) und stumme Moden (in meV) in der achtatomigen Struktur  $P6_3/mmc$  in ihren Darstellungen. Mit eingezeichnet sind alle experimentellen Werte für Ramanmoden [Baum 67] (70 K) und Infrarotmoden [Rast 68] (4.2 K) (hell). Etwas hervorgehoben sind die Ramanmoden, die im Experiment stärker hervortraten [Baum 67]. Für die Infrarotmoden sind die LO-TO-Aufspaltungen mit eingezeichnet.

Die Aufspaltung der hier in  $[001]$  zweifach entarteten transversalen Infrarotmoden in eine transversale und eine longitudinale Infrarotmode in  $[100]$  hat ihren Grund im nicht-analytischen Anteil der Coulomb-Kräfte, der sogenannten LO-TO-Aufspaltung bzw. Richtungsdispersion:

Die in  $[001]$  zweifach entarteten transversalen  $E_{1u}$  Moden 21.9 meV und 46.9 meV spalten in  $[100]$  je eine longitudinale  $E_{1u}$  Mode ab: eine der transversalen Frequenzen 21.9 meV in  $[001]$  geht über in die longitudinale Mode 36.9 meV in  $[100]$  und eine transversale Mode 46.9 meV aus  $[001]$  geht über in die oberste longitudinale Mode, 59.7 meV in  $[100]$ . Eine transversale  $A_{2u}$  Frequenz 29.8 meV aus  $[100]$  geht über in die oberste longitudinale Mode 55.9 meV in  $[001]$  und die transversale Frequenz 13.5 meV aus  $[100]$  geht über in die longitudinale Mode 18.4 meV aus  $[001]$ , mit jeweils gleichem Eigenvektor pro zugeordnetem Frequenzpaar. Somit ergibt sich eine maximale LO-TO-Verschiebung von mehr als 26 meV ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) für die Dynamik dieser idealisierten Struktur. Diese LO-TO-Aufspaltungen sind in Abbildung 5.18 mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die longitudinalen IR-Frequenzen  $E_{1u}$  in  $[100]$  sind also größer als die zugehörigen transversalen und die longitudinalen  $A_{2u}$  in  $[001]$  sind größer als die zugehörigen transversalen Frequenzen in  $[100]$ .

Die hier berechneten  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der  $P6_3/\text{mmc}$ -Struktur stimmen relativ gut mit den experimentellen Werten überein, bis auf einige Ausnahmen, siehe Abbildung 5.18 (oder auch Tabelle 5.14 und 5.15). So liegt z.B. die  $E_{2g}$ -Mode mit dem berechneten Wert von 29.3 meV fast 10 meV unterhalb des experimentellen Wertes von 38.4 meV. Ebenso wie die  $E_{1g}$ -Mode, die mit dem berechneten Wert 31.9 meV unter dem experimentellen von 36.2 meV liegt. Die weiteren  $E_{2g}$ -Moden 47.2 (berechnet) und 45.3 meV (gemessen) und 9.14 meV als berechneten und 9.3 meV als gemessenen Wert hingegen, wie auch die  $A_{1g}$ -Mode mit 48.5 meV berechnet im Vergleich zum experimentellen Wert von 48.6 meV, zeigen gute Übereinstimmung.

Diese Abweichung kann zum einen natürlich daran liegen, daß im Experiment die reale 24-atomige Struktur vermessen wird [Baum 67] und nicht die hier berechnete acht-atomige, d.h. kleine Veränderungen der Gitterpositionen können einen starken Einfluß auf die dynamischen Eigenschaften haben. Zum anderen wurden experimentell einfach die stärksten Intensitäten der höhersymmetrischen Struktur zugeordnet, was nicht unbedingt der Fall sein muß. Aber wie schon aus der Anzahl der gemessenen Frequenzen ersichtlich, ist eine weniger symmetrische Struktur die tatsächliche.

## Hochfrequenter dielektrischer Tensor

Die Komponenten des elektronischen dielektrischen Tensors ergeben sich hier in der Basalebene zu 3.0257 und zu 2.7417 in  $c$ -Richtung.

### 5.2.2 Zur Dynamik der sechsmolekularen Struktur

Zum Studium der Dynamik der sechsmolekularen Struktur werden verschiedene Strukturen mehr oder weniger vollständig betrachtet: Die  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ - und  $\text{P}6_3\text{cm}$ -Struktur, die ja beide für die tatsächliche Struktur von  $\text{LaF}_3$  zur Diskussion standen, werden diskutiert; ebenso findet ein Vergleich der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen mit denjenigen der  $\text{P}6_3$ -Struktur statt. Die berechneten Raman- und Infrarotfrequenzen der  $\text{P}6_3/\text{mmc}$ -Struktur des vorangehenden Abschnitts werden herangezogen und mit den gemessenen und für die 24-atomige Struktur  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  berechneten Daten verglichen.

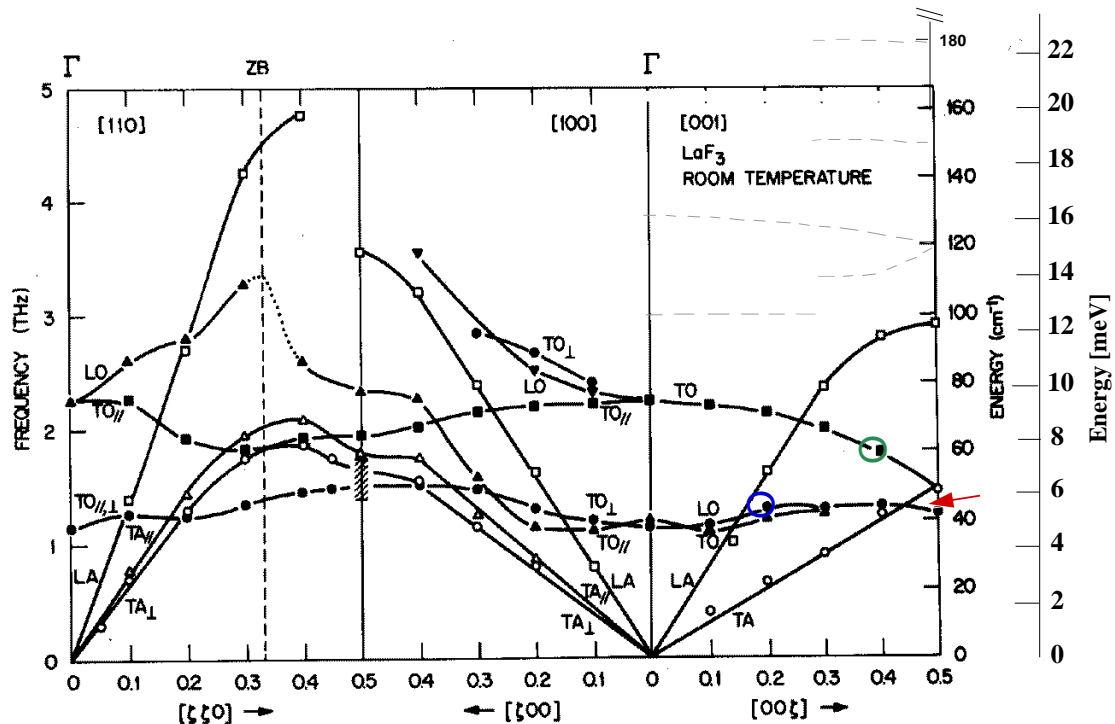
#### Vorhandene experimentelle Daten

Ebenso wie Rechnungen zur Dynamik in  $\text{LaF}_3$  sind bislang auch wenig experimentelle Daten vorhanden. Experimentelle Phonondispersionskurven existieren nur im Niederfrequenzbereich des Spektrums: Die Phononendispersion von  $\text{LaF}_3$  wurde in den drei Hauptsymmetrierichtungen  $[100]$ ,  $[110]$  und  $[001]$  im unteren Frequenzbereich bis ca.  $12\text{ meV}$  ( $\approx 100\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3\text{ THz}$ ) bei Zimmertemperatur vermessen [Dixo 83], siehe Abbildung 5.19. Einige wenige longitudinale Zweige wurden zu höheren Frequenzen verfolgt. Allein die Tatsache, daß das Raman- bzw. IR-Spektrum sich bis zu  $60\text{ meV}$  erstreckt (siehe z.B. Abbildung 5.18) verdeutlicht die Notwendigkeit, im Experiment dort bis zu 72 Zweige auflösen zu müssen. Diese ohne zuverlässige theoretische Vorhersagen zu identifizieren, ist kaum durchführbar. Auch kann man nicht die Möglichkeit der Kreuzung oder vermiedenen Kreuzung („Anticrossing“) der Dispersionskurven ausschließen.

Die bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnten Raman- und Infrarotmessungen (z.B. [Baum 67], [Cerd 79], [Casp 64], [Liar 85] oder [Rast 68]) konnten fast alle optisch aktiven Moden im Zonenzentrum identifizieren.

Mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Aufbau für  $\text{CaF}_2$  haben wir am Dreiachs-Spektrometer IN3 und IN1 auch  $\text{LaF}_3$  in  $[001]$ -Richtung ( $\Gamma$ -A-Richtung) und am M-Punkt bei Zimmertemperatur und später bei höheren Temperaturen vermessen. Den Bereich am M-Punkt  $(0.5, 0.5, 0)$  konnten auch wir, ähnlich wie Dixon et al., nicht auflösen. Bei unseren eigenen Messungen haben wir uns schließlich auf die höher entartete  $[001]$ -Richtung beschränkt, und wir konnten auch einige Zweige zu höheren Energien als bei Dixon angegeben verfolgen. Andeutungsweise ist dies in Abbildung 5.19 mit helleren Strichen gezeichnet angegeben.

In der  $[001]$ -Richtung wurden dann auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt besprochen werden. Zuerst aber sollen *Ab-initio*-

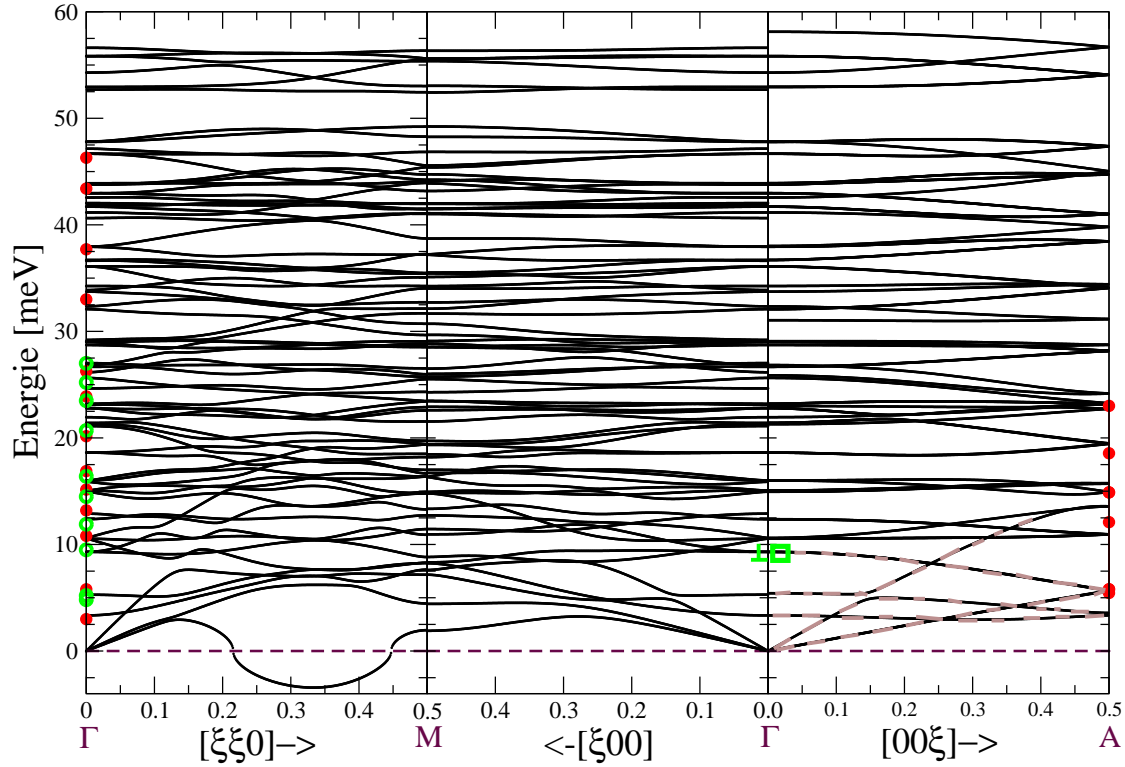


**Abbildung 5.19:**  $\text{LaF}_3$ : Unterer Frequenzbereich der Phononendispersion von  $\text{LaF}_3$  bei Zimmertemperatur. Die Bezeichnungen L und T geben die jeweils dominierende longitudinale oder transversale Polarisierung des Zweiges an, die Indizes  $\perp$  und  $\parallel$  beziehen sich auf transversale Polarisierung entweder senkrecht oder parallel zur  $(a,b)$ -Ebene des Kristalls [Dixo 83]. Die gestrichelten Linien in  $\Gamma$ -A-Richtung deuten von uns neu identifizierte Zweige an. Die mit Kreisen markierten Positionen verweisen auf die in Abbildung 5.26 bei verschiedenen Temperaturen gezeigten Moden, der Pfeil zeigt auf die flache Mode, die bei höheren Temperaturen von uns vermessen wurde, siehe Abb. 5.25.

Rechnungen zu diesem System vorgestellt werden.

### Eigene Berechnungen

Die Dispersion der 24-atomigen Einheitszelle der  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur wurde mit einer Abschneideenergie von 50 Ha und einem  $2 \times 2 \times 2$ -Netz spezieller Punkte berechnet. Da die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  in etwa gleich sind und eine große Zelle im Realraum weniger Punkte im reziproken Raum erfordert als z.B. bei den Fluoritstrukturen, sollte hier ein gröberes Netz spezieller Punkte ausreichen. Abbildung 5.20 zeigt die so erhaltenen Dispersionskurven in den drei Hauptsymmetrierichtungen. Mit eingetragen in



**Abbildung 5.20:**  $\text{LaF}_3$ : Phononendispersion der 24-atomigen Struktur  $P\bar{3}c1$ , berechnet mit experimentellen Atompositionen [Mans 65]. Die Kreise am  $\Gamma$ - und A-Punkt sind experimentelle Daten gemessen an IN1 bzw. IN3 bei 11 K und Zimmertemperatur (hell). Mit eingetragen ist die transversale Polarisation einer Mode bei  $\Gamma$  in  $\Gamma$ -A-Richtung ( $\square$ ) und die Polarisation derselben Mode in der Basalebene ( $\perp$ ).

die Dispersion sind exemplarisch experimentelle Daten für  $\Gamma$ - und A-Punkt, gemessen an den Dreiachs-Spektrometern IN1 und IN3 bei 11 K und Zimmertemperatur (heller gezeichnet).

Da man mit den hier gewählten Parametern und Pseudopotentialen bereits an die Grenzen der verwendeten Rechner stieß und dennoch im vernünftigen Zeitrahmen bleiben wollte, konnten keine ausführlichen Konvergenztests zu mehr speziellen Punkten oder höheren Abschneideenergien vorgenommen werden. Die in der  $[\xi\xi0]$ -Richtung vorhandene Instabilität könnte durch unzureichende Konvergenz verursacht sein.

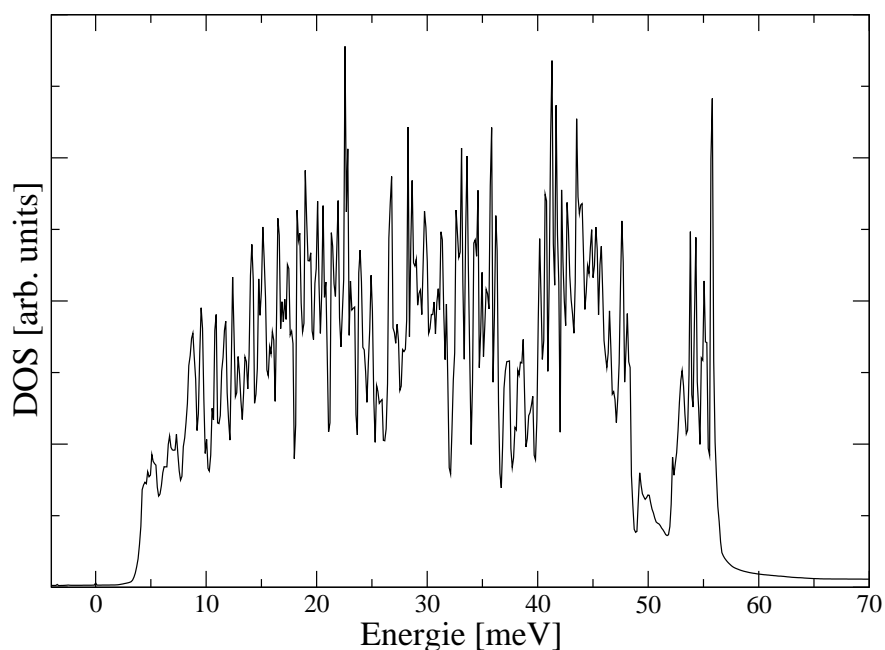
Ansonsten zeichnet sich die Dispersion durch ein relativ dichtes Spektrum an Moden aus, mit einer Lücke in allen drei Symmetrierichtungen um 50 meV herum. Die

Frequenzen erstrecken sich in der Basalebene bis zu 57 meV am  $\Gamma$ -Punkt und bis zu 59 meV aufgrund der Richtungsdispersion senkrecht dazu, was in etwa vergleichbar mit dem Spektrum der achttatomigen  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur ist, Abbildung 5.17.

Heller markiert sind in  $\Gamma$ -A-Richtung diejenigen Moden, die auch von Dixon et al. gefunden wurden, s. Abbildung 5.19. In der Rechnung zeigt sich, daß der LA-Zweig von mindestens einem eher flachen optischen Ast in der Nähe des Zonenrandes geschnitten wird. Dafür haben wir auch Hinweise in unseren Neutronenstreuemessungen gefunden, s. Abbildung 5.19. Dies wurde durch einen gefundenen Intensitätswechsel der Moden nahe dem Zonenrand bestätigt, das heißt, der LA-Zweig verläuft zu höheren Energien als der kreuzende flache optische Ast.

### Einphononen-Zustandsdichte

Abbildung 5.21 zeigt die Einphononen-Zustandsdichte der 24-atomigen  $\text{P}\bar{3}c1$ -Struktur. Charakteristisch ist neben kleineren Einkerbungen bei 25 oder 40 meV ein größere Senke bei 50 meV, die sich auch schon in der Dispersion (Abbildung 5.20) durch eine Lücke in den Frequenzen bemerkbar macht.



**Abbildung 5.21:**  $\text{LaF}_3$ : Einphononen-Zustandsdichte der 24-atomigen Struktur  $\text{P}\bar{3}c1$ .

Ein Vergleich mit der experimentell gemessenen Zustandsdichte bei Zimmertemperatur von Bortz et al. [Bort 99] zeigt auch dort eine Einkerbung knapp unter 50 meV und eine etwas weniger ausgeprägte bei ca. 35 meV.

Die gleichen Minima bei ca. 40 und 50 meV zeigen sich auch in der Einphononen-Zustandsdichte der achttatomigen Struktur, Abbildung 5.17. Dort besitzt die Zustandsdichte aber aufgrund der geringeren Anzahl von Zweigen eine ausgeprägtere Struktur. Insgesamt zeigt sich hier aber eine breitere Verteilung der Zustände und eine Rückfaltung der Dispersion der achttatomigen Struktur genügt offensichtlich nicht, um die Dispersion der 24-atomigen Struktur zu erhalten.

### Diskussion der Moden am K-Punkt

Die Symmetrieeigenvektoren wurden an einem Punkt der Instabilität, bei  $[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0]$ , mit dem Programm Unisoft [Unisoft 92] untersucht: Es existieren dort drei verschiedene Darstellungen: IR1, IR2 und IR3 (zweifach entartet). Die erste hat zehn Partner, die zweite 14 und die dritte 24, was insgesamt 48 mögliche verschiedene Frequenzen ergibt.

In der Darstellung IR1 sind die F3-Atome in Ruhe, die F2 und die La schwingen in der Basalebene  $(x, y)$ , die F1 in alle Richtungen  $(x, y, z)$ .

In der Darstellung IR2 schwingen die F3 gegeneinander in  $z$ -Richtung, die F2 wieder in der Basalebene und die F1 und La in alle Richtungen  $(x, y, z)$ .

In der letzten Darstellung IR3 schwingen die F3 in der Basalebene  $(x, y)$ , alle anderen Atome F2, F1 und La in alle drei Richtungen  $(x, y, z)$ .

Die Eigenvektoren der „instabilen“ Frequenzen in  $[\xi\xi 0]$  in Abbildung 5.20 lassen sich zur Darstellung IR2 zuordnen. Das heißt, zur Stabilisierung könnte eine Bewegung der Atome in dem dort gegebenen Muster nötig sein.

Die imaginären Frequenzen können natürlich auf eine Instabilität der gegenwärtigen Elementarzelle hindeuten. Ein ähnliches Verhalten wurde z.B. im Metall-Wasserstoff System  $\text{YH}_3$  gefunden, das ursprünglich der gleichen Raumgruppe wie  $\text{LaF}_3$  zugeordnet wurde und wo, mit Erniedrigen der Energie des ganzen Systems, kleine symmetriebrechende Wasserstoffverschiebungen zu einer Struktur mit geringerer Symmetrie führen können [Geld 03]. Dort wurden neben den Strukturen  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  und  $\text{P}6_3\text{cm}$  die geringer symmetrische Struktur  $\text{P}6_3$  betrachtet. Das Problem ist, daß hier Grundzustands-Rechnungen nicht unterscheiden können zwischen den ersten beiden Strukturen, siehe Abschnitt 5.1.8 und Tabelle 5.5 dort.

Ein Vergleich der verschiedenen Strukturen und der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen auch mit der  $\text{P}6_3$ -Struktur erfolgt aber in den nächsten Abschnitten.

## Diskussion der Moden am $\Gamma$ -Punkt

Durch eine Symmetrieanalyse mit dem Unisoft-Programm [Unisoft 92] konnte die Zerlegung der Eigenschwingungen der mit ABINIT berechneten  $\Gamma$ -Punkts-Moden ermittelt und die verschiedenen Darstellungen zugeordnet werden [Bilbao C 04]:

$$5 A_{1g} + 7 A_{2g} + 12 E_u + 12 E_g + 5 A_{1u} + 7 A_{2u}. \quad (5.5)$$

Bei höchstmöglicher Entartung, das ist hier in  $[001]$ -Richtung der Fall, gibt es am  $\Gamma$ -Punkt somit 48 verschiedene Frequenzen in Übereinstimmung mit Tabelle 5.10.

Die Darstellungen  $A_{1g}$  und  $E_g$  sind Raman-aktiv, die Darstellungen  $E_u$  und  $A_{2u}$  infrarotaktiv. Alle weiteren Darstellungen  $A_{2g}$  und  $A_{1u}$  sind stumm, also weder Raman- noch infrarotaktiv. Hier sind somit also 17 Raman-aktive ( $5 A_{1g} + 12 E_g$ ) und 17 optische Moden ( $11 E_u + 6 A_{2u}$ ) und zwei akustische ( $1 E_u + 1 A_{2u}$ ) infrarotaktive Moden zu erwarten, s. Tab. 5.11. Zusammen mit den zwölf stummen Moden ergeben sich so insgesamt 46 optische und zwei akustische Frequenzen; eine der drei akustischen ist zweifach entartet, in Übereinstimmung mit Tabelle 5.11. Die zu den Darstellungen gehörenden Schwingungsmuster der Eigenvektoren sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

Es ist leicht ersichtlich, daß die meisten Moden wohl gemischten Charakter haben und sich nicht, wie im Falle der höhersymmetrischen  $P6_3/mmc$ -Struktur, in voneinander unabhängige Schwingungsmuster in Basalebene und senkrecht dazu aufteilen, da die zwölf F1 Atome stets sowohl in der Basalebene ( $x, y$ ) als auch senkrecht dazu schwingen. Eine Unterscheidung der Moden ist allerdings schon allein mit den Schwingungscharakteren von F3 und F2 möglich, auch dort, wo aufgrund von zweifach entarteten Darstellungen eine Überlagerung verschiedener Eigenvektoren möglich ist.

So sind sowohl in der Raman-aktiven Darstellung  $A_{1g}$  als auch in der „silent mode“  $A_{1u}$  die F3 in Ruhe, und die F2 schwingen in  $A_{1g}$  und in  $A_{1u}$  jeweils paarweise gegeneinander in  $z$ . Die F1 und La verhalten sich auch jeweils gleich, letztere schwingen nur in der Basalebene, die F1 wie erwähnt in alle Richtungen.

In der zweifach entarteten  $E_g$ -Ramanmode dagegen bewegen sich nun auch die F3 und zwar gegensinnig in der ( $x, y$ )-Ebene, die F2 wie auch schon in der  $A_{1g}$  Mode jeweils paarweise gegensinnig, aber nun in der ( $x, y$ )-Ebene und die F1 und La in allen Richtungen.

Die ebenfalls zweifach entartete infrarotaktive  $E_u$ -Darstellung zeichnet sich ebenso wie die  $E_g$ -Darstellung durch eine Schwingung der F3 in der Basalebene aus, aber nun als eine gleichsinnige Bewegung. Die F2 schwingen dort entweder alle parallel oder paarweise gegeneinander. Bei den F1 und La ist wiederum keine Vorzugsrichtung festzustellen.



Tabelle 5.13:  $\text{LaF}_3$ : Die Schwingungsmuster der verschiedenen Darstellungen in der  $P\bar{3}c1$ -Struktur am  $\Gamma$ -Punkt.

Raman-aktive Moden:			
IR1 ( $A_{1g}$ )	F3 in Ruhe	$F21 = -F22 = F23 = -F24$ in $z$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y)$
IR4 ( $E_g$ )	$F31 = -F32$ in $(x,y)$	$F21 = -F22 = F23 = -F24$ in $(x,y)$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y,z)$
Infrarotaktive Moden:			
IR3 ( $E_u$ )	$F31 = F32$ in $(x,y)$	$F21 = F22 = F23 = F24$ in $(x,y)$ / $F21 = F22 = -F23 = -F24$ in $(x,y)$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y,z)$
IR6 ( $A_{2u}$ )	$F31 = F32$ in $z$	$F21 = F22 = F23 = F24$ in $z$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y,z)$
„Silent Modes“:			
IR2 ( $A_{2g}$ )	$F31 = -F32$ in $z$	$F21 = -F22 = -F23 = F24$ in $z$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y)$
IR5 ( $A_{1u}$ )	F3 in Ruhe	$F21 = F22 = -F23 = -F24$ in $z$	F1 in $(x,y,z)$ La in $(x,y)$

Die zweite infrarotaktive Darstellung  $A_{2u}$  weist eine gleichsinnige Bewegung der F3 in  $z$  auf, die F2 bewegen sich ebenfalls gleichsinnig in  $z$ , die F1 und La bewegen sich in alle Richtungen, allerdings weisen die  $z$ -Komponenten der La Atome alle die gleiche Richtung auf.

In der ebenso wie  $A_{1u}$  als stumme Mode klassifizierten Darstellung  $A_{2g}$  bewegen sich die F3 und F2 gegensinnig in  $z$ , die La in der Basalebene.

Die  $[100]$ -Richtung in der Basalebene des Kristalls zeigt eine weniger hohe Entartung. Dort gibt es aufgrund der fehlenden zweifachen Entartung der  $E_u$ -Moden im Vergleich zur  $[001]$ -Richtung statt 48 nun 60 verschiedene Frequenzen, zusammengesetzt aus 57 optischen und drei akustischen Frequenzen. Es gibt hier also 17 Ramanmoden ( $5 A_{1g}$  und  $12 E_g$ ), 28 optisch infrarotaktive, ( $2 \times 12 E_u + 7 A_{2u}$ ), davon drei akustisch infrarotaktive ( $2 E_u + 1 A_{2u}$ ), und zwölf sogenannte stumme Moden ( $7 A_{2g} + 5 A_{1u}$ ). Durch die Richtungsdispersion und die LO-TO-Aufspaltung spalten die in  $[001]$  zweifach entar-

teten  $E_u$ -Moden in  $[100]$  auf. Eine Zuordnung dieser Moden scheint hier nicht möglich, da die Eigenvektoren der transversal optischen Moden untereinander kombinieren.

In  $[001]$  sind die meisten Moden gemischter Polarisation, nur die zweifach entartete Frequenz bei 9.3 meV ist transversal, in Abbildung 5.20 mit  $\square$  gekennzeichnet, in  $[100]$  ist diese Mode dann folglich in der Basalebene polarisiert ( $\perp$  in Abbildung 5.20).

Wie zu erwarten schwingen ab einer höheren Frequenz vor allem die leichteren Atome, hier die  $\text{F}^-$  Atome. Ab ca. 37 meV zeigen die Eigenvektoren nur noch einen geringen Schwingungsbeitrag der schwereren La-Atome im Vergleich zu den F-Atomen. Ab ca. 47.8 meV sind die La in Ruhe, nur in der obersten Mode schwingen in  $[100]$  die La-Atome in  $x$ , in  $[001]$  in  $z$ , in Andeutung an einen leicht longitudinalen Charakter dieser Mode.

Die Frequenzen des  $\Gamma$ -Punkts sind zusammen mit den  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur und experimentellen Raman- und Infrarotfrequenzen in Tab. 5.14 bzw. 5.15 zusammengefaßt, sowie zusammen mit den restlichen  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen in Abbildung 5.22 dargestellt.

### Vergleich der theoretischen Ergebnisse im Zonenzentrum für $\text{P6}_3/\text{mmc}$ und $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ mit Raman- und Infrarotmessungen

Da ein Symmetriezentrum in  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  nicht erlaubt, daß Raman-aktive Moden infrarotaktiv werden und umgekehrt, sind die experimentellen Ramanmoden bei Zimmertemperatur [Casp 64], im Bereich von 70 K [Baum 67, Cerd 79, Liar 85] und bei 2.2 K [Cerd 79] sowie die Infrarotmoden bei Zimmertemperatur [Baum 67] bzw. um 5 K [Rast 68, Lown 69] untereinander in den Tabellen 5.14 bzw. 5.15 aufgelistet.

Die Infrarotdaten von Bauman et al. [Baum 67] enthalten nur  $A_{2u}$ -Moden, da ein E-Feld-Vektor nur parallel zur Kristallachse angelegt wurde. Zufällige Entartungen der Raman- und Infrarotmoden sind natürlich nicht ausgeschlossen. Zwischen den experimentellen Daten von Rast et al. [Rast 68] und Bauman et al. [Baum 67] scheint aber keine Korrespondenz zu sein. Die Ramanfrequenzen sind der überwiegenden Bewegung einer Atomsorte sowie nach Bewegungsrichtung parallel oder senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls geordnet, wie in den Referenzen [Baum 67] in der Notierung der Atome von  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$  angegeben. Heller gedruckte Frequenzen bezeichnen diejenigen Moden, die Bauman et al. aufgrund einer stärkeren Intensität der idealen zweimolekularen  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -Struktur zuordnete [Baum 67]. Mit eingetragen zu den experimentellen Daten sind jeweils die berechneten  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen sowohl der achttatomigen  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ - als auch der  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur, aufgeteilt nach ihren Darstellungen  $A_{1g}$  und  $E_g$  bzw.  $E_u$  und  $A_{2u}$ .

Tabelle 5.14:  $\text{LaF}_3$ : Experimentelle Ramanfrequenzen (in meV) im Zonenzentrum im Vergleich zu berechneten Frequenzen der  $P6_3/mmc$ - und  $P\bar{3}c1$ -Struktur. Die Frequenzen sind nach überwiegender Bewegung einer Atomsorte sowie Bewegungsrichtung parallel oder senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls geordnet, wie bei Bauman et al. [Baum 67] angegeben. Heller gedruckte Frequenzen bezeichnen die in der idealen zweimolekularen  $P6_3/mmc$  zu erwartenden.

	(70 K) <sup>1</sup>	Raman				LDA	
		(77 K) <sup>2</sup>	(2.2 K) <sup>2</sup>	(75 K) <sup>3</sup>	(295 K) <sup>4</sup>	$P6_3/mmc$	$P\bar{3}c1$ (M)
$A_{1g}$	14.88 $\text{La}\perp c$	14.81	14.81				16.01
	28.64 $\text{F1}\perp c$	28.35	28.48	28.5			25.63
	35.1 $\text{F2}\parallel c$						29.08
	37.8 $\text{F1}\perp c$	37.8	37.8				33.73
	( $A_{1gP6_3/mmc}$ ) 48.4 $\text{F1}\parallel c$	48.3	48.4	48.5	48.6	48.50 (TO)	47.81
$E_g$	( $E_{2gP6_3/mmc}$ ) 9.8 $\text{La}\perp c$	9.6	9.6	9.7	9.3	9.14 (M)	9.30
							10.54
	17.9 $\text{La}\parallel c$	17.9	18.1	18.1			15.05
	20.2 $\text{F1}\parallel c$	20.2	20.2	20.2			18.62
	25.2 $\text{F1}\perp c$	25.0	25.1	25.1			22.79
	28.0 $\text{F1}\parallel c$	27.9	27.9				29.00
	34.8? $\text{F1}\perp c$						
	( $E_{1gP6_3/mmc}$ ) 35.9 $\text{F1}\perp c$	36.3	36.4	36.3	36.2	31.88 (M)	36.10
		37.1	37.3	37.2			
	37.3? $\text{F2}\perp c$						37.94
	( $E_{2gP6_3/mmc}$ ) 39.1 $\text{F2}/3\perp c$	38.9	38.9	39.1	38.4	29.27 (M)	42.97
	40.3 $\text{F3}\perp c$						43.78
	( $E_{2gP6_3/mmc}$ ) 45.4 $\text{F1}\perp c$	45.3	45.3	45.4	45.3	47.15 (M)	46.67
							45.7
							55.83

<sup>1</sup>Ref. [Baum 67]<sup>2</sup>Ref. [Cerd 79]<sup>3</sup>Ref. [Liar 85]<sup>4</sup>Ref. [Casp 64]

Tabelle 5.15:  $\text{LaF}_3$ : Experimentelle Infrarotfrequenzen (in meV) im Zonenzentrum im Vergleich zu berechneten Frequenzen der  $P6_3/mmc$ - und  $P\bar{3}c1$ -Struktur.

$E_u$ (4.2 K) <sup>1</sup>		$E_u$ (5 K) <sup>2</sup>		(P6 <sub>3</sub> /mmc)		$E_u$ (P $\bar{3}$ c1)			
TO	LO	TO	LO	$\vec{q} \parallel [100]$	$\vec{q} \parallel [001]$	$\vec{q} \parallel [100]$	$\vec{q} \parallel [001]$		
11.4	11.7					12.37	12.37		
12.4	13.1	12.5	13.6			12.89			
14.3	14.3					14.95	14.95		
15.9	16.4	15.9	16.1			15.88			
		17.9	18.1			21.40	21.40		
20.6	22.6	20.8	22.8	21.86 (TO)	21.86 (TO)	23.10			
23.8	25.1	23.9	24.3			23.20	23.20		
25.8	28.4	26.0	28.5			26.16			
						26.67	26.67		
30.5	32.9	30.5	33.2			29.19			
						32.08	32.08		
33.7	39.8	33.9	39.4			33.85			
				36.89 (LO)		36.69	36.70		
						40.63			
						41.71	41.71		
						41.85			
43.8	45.4	44.1	45.1			43.90	43.90		
45.6	58.4	45.6	57.8			47.14			
				46.93 (TO)	46.93 (TO)	47.78	47.78		
						52.68			
						52.94	52.94		
				59.65 (LO)		56.61			
$A_{2u}$ (4.2 K) <sup>1</sup>		$A_{2u}$ (5 K) <sup>2</sup>		$A_{2u}$ (295 K) <sup>3</sup>		P6 <sub>3</sub> /mmc		P $\bar{3}$ c1	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	[100] (TO)	[001] (LO)	[100]	[001]
								5.28	5.42
		17.1	17.1			13.50	18.41		
21.1	22.1	20.6	22.1	20.1	21.3			21.11	22.99
25.2	25.4	24.1	30.5	24.3	28.0			24.64	25.87
29.1	30.0					29.83		27.02	31.05
32.7	32.7	33.9	36.9	34.8				36.62	38.01
37.7	37.7	39.4	57.3	40.2	46.9		55.96	42.04	58.12

<sup>1</sup>Ref. [Rast 68]

<sup>2</sup>Ref. [Lown 69]

<sup>3</sup>Ref. [Baum 67]

Zusätzlich zu den in der Tabelle aufgeführten Werten bei 75 K wurden Ramanfrequenzen auch noch bei Zimmertemperatur vermessen [Liar 85]. Der Unterschied bei beiden Temperaturen betrug aber weniger als  $1/4$  meV ( $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$ ) in den Frequenzen, so daß auf deren Auflistung hier verzichtet wurde. Gleiches gilt für die Infrarotmessungen von Lowndes et al. [Lown 69] bei Zimmertemperatur und 78 K.

Ein Vergleich der berechneten Ramanfrequenzen der achtatomigen Struktur mit den berechneten Frequenzen der 24-atomigen Struktur und den experimentellen Werten zeigt eine meist relativ gute Übereinstimmung der experimentellen Werte und der berechneten der 24-atomigen Struktur. Vor allem die Daten des Experiments mit höherer Intensität, die ja der achtatomigen Struktur zugeordnet wurden und die deshalb wohl auch von allen Autoren gefunden wurden, stimmen hier gut, während bei den berechneten Werten der achtatomigen Struktur die bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnten Abweichungen vor allem der  $E_{2g}$ -Mode bei 29.3 meV und der  $E_{1g}$ -Mode bei 31.9 meV auftreten. Die anderen Werte zeigen wieder gute Übereinstimmung.

Die Ramanfrequenzen der 24-atomigen Struktur ergeben in Übereinstimmung mit Tabelle 5.11 5  $A_{1g}$ - und 12  $E_g$ -Moden. Erstere wurden in etwa so auch im Experiment gefunden, nur die Frequenz bei 29.1 meV zeigt eine Abweichung von 6 meV vom gemessenen Wert 35.1 meV. Im Falle der  $E_g$ -Moden finden die Frequenzen 10.5 meV und 55.8 meV kein entsprechendes Gegenstück bei den experimentellen Daten. Umgekehrt wird die von Bauman [Baum 67] gefundene Frequenz 34.8 meV nicht in den Rechnungen gefunden, allerdings wird diese auch schon vom Experimentator als unsicherer Wert bezeichnet (in Tabelle 5.14 mit einem Fragezeichen versehen). Die restlichen Werte zeigen zufriedenstellende Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von 4.5 meV bei der berechneten  $E_g$ -Mode 42.9 meV im Vergleich zum experimentellen Wert von 38.4 meV. Die Werte um 36.3 meV wurden sowohl von Cerdeira et al. [Cerd 79] wie auch von Liarokapis et al. [Liar 85] als Doppelpeaks gefunden, ebenso der Wert bei 45.3 meV. Wie zu erwarten für eine zentrosymmetrische Raumgruppe, zeigen die Ramanmoden in der Rechnung wie auch im Experiment keine Richtungsdispersion.

Die berechneten Werte der Infrarotdaten sind in rechten Teil der Tabelle 5.15 aufgeteilt nach Frequenzen der  $[100]$ - und  $[001]$ -Richtung zu finden. Durch die bereits erwähnte fehlende zweifache Entartung der  $E_u$ -Mode in  $[100]$ -Richtung erhält man dort folglich die doppelte Anzahl von Frequenzen, somit also in der  $P6_3/\text{mmc}$ -Struktur zwei Frequenzen in  $[001]$  und vier in  $[100]$ -Richtung und elf in  $[001]$  und 22 in  $[100]$  in der  $P\bar{3}c1$ -Struktur. Im Falle der achtatomigen  $P6_3/\text{mmc}$ -Struktur sind noch die Polarisationen

der Moden mitangegeben.

Die experimentellen Arbeiten [Rast 68] und [Lown 69] finden ebenfalls elf bzw. nur zehn  $E_u$ - und fünf  $A_{2u}$ -Moden für  $\text{LaF}_3$ , allerdings finden sie die richtige Anzahl für die verwandten Systeme  $\text{PrF}_3$  und  $\text{NdF}_3$ , denen die gleiche Struktur zugeschrieben wird. Die Zuordnung der berechneten zu den gemessenen Werten gestaltet sich etwas schwierig und ist willkürlich. Im Experiment werden vor allem transversal optische Moden gemessen und die zugehörigen longitudinalen Moden über Kramers-Kronig-Relation oder, besser, über den Berreman-Effekt erhalten.

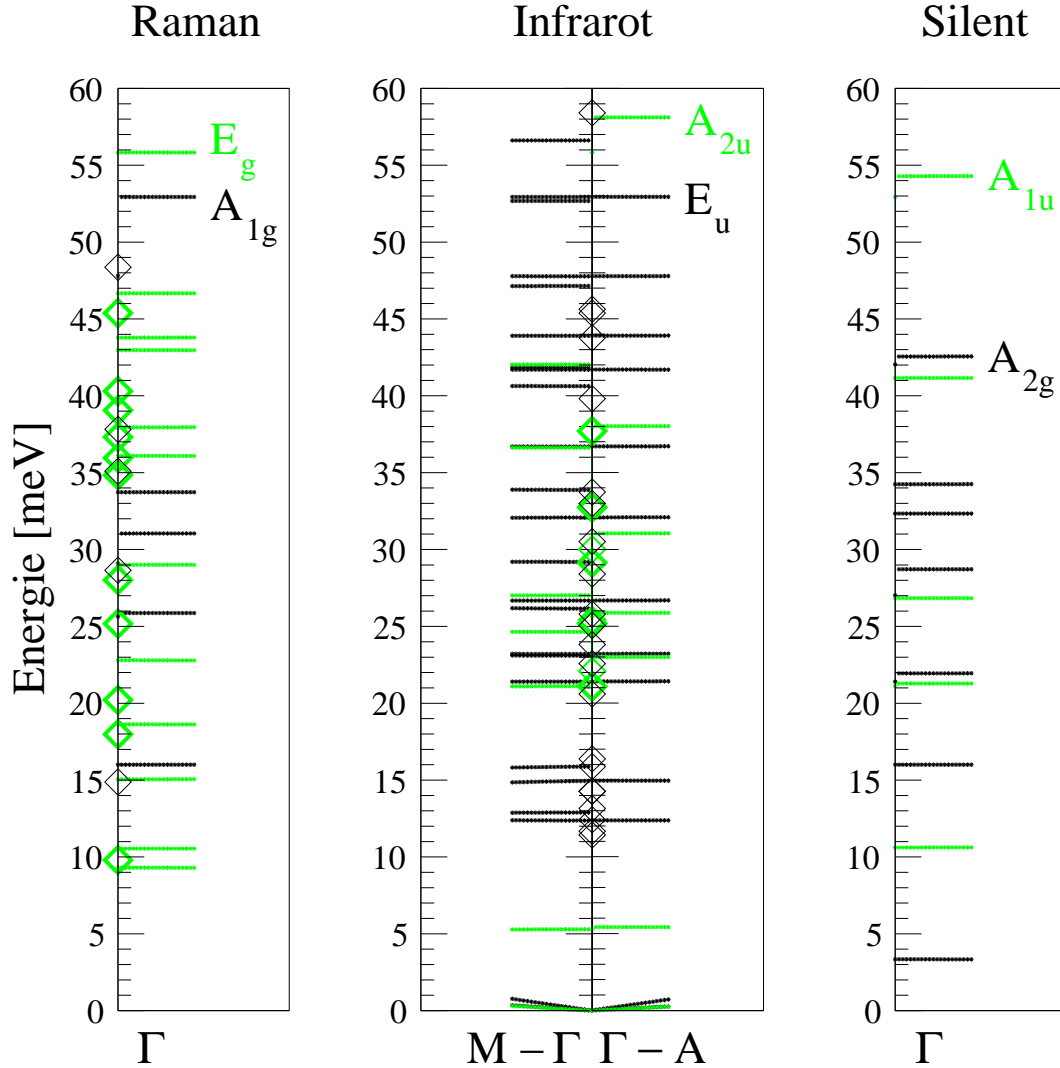
Im Bereich der  $E_u$ -Moden herrscht teilweise gute Übereinstimmung, nur einige Moden lassen sich nicht zuordnen, so z.B. die gerechneten Moden bei 36.7, 41.7 und 52.9 meV. Im Bereich 11–12 und 14–15 meV scheinen doppelt so viel experimentelle wie theoretische Moden vorhanden zu sein. Ähnliches gilt für die  $A_{2u}$ -Moden. Die berechnete Frequenz 5.3 bzw. 5.4 meV wird experimentell nicht gefunden, dafür taucht die gemessene Mode um 17.1 meV nicht in den Rechnungen auf. Die restlichen Frequenzen zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung um ca. 4 meV der beiden höchstfrequenten Moden bei ca. 32.7 bzw. 36.6 meV und bei 37.7 bzw. 42 meV.

Die Frequenzen der  $P6_3/\text{mmc}$ -Struktur lassen sich hier relativ gut zuordnen. Allerdings läßt sich die auf Seite 134 aufgrund des Zusammenhangs der direkten Einheitszellen der acht- und der 24-atomigen Struktur behauptete Zusammensetzung der  $\Gamma$ -Punktsmoden der 24-atomigen Struktur aus zweimal den  $\Gamma$ -Punktsmoden und einmal den K-Punktsmoden der achtatomigen Struktur nicht nachvollziehen. Der  $\Gamma$ -Punkt der 24-atomigen Struktur weist weitaus mehr Frequenzen auf.

Das Vorhandensein von schlecht übereinstimmenden Frequenzen kann natürlich zum einen an nicht auskonvergierten Rechenergebnissen liegen, zumal die Frequenzen ja sensibel auf geänderte Atompositionen reagieren. Den Anspruch, die Frequenzen einer  $P6_3/\text{mmc}$ -Struktur zu messen, wird man sowieso nur angenähert erfüllen können, bzw. vor allem da, wo sich die Atompositionen beim Übergang zur  $P\bar{3}c1$ -Struktur nur geringfügig ändern. Desweiteren wurden teilweise polykristalline Proben [Casp 64] verwendet und unpolarisierte Emissionsspektren [Casp 64, Rast 68] aufgenommen, was in uniaxialen Kristallen, wo sich die einfallende Strahlung in unabhängig voneinander propagierende aufspaltet, zur Nichtidentifikation einiger Moden führen kann. Auch herrscht oft Unsicherheit bei den Experimentatoren beim Festlegen der Frequenzen, da diese z.B. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen dicht beieinander liegen.

Im allgemeinen werden infrarotaktive transversale Frequenzen als Pole der dielektri-

schen Funktion gemessen, die longitudinalen wären die Nullstellen. Letztere zu erhalten geht über Berechnung der Nullstellen der reellen DK über Kramers-Kronig-Relation, z.B. bei Rast et al. [Rast 68]. Mit dem Berremaneffekt kann man nun die longitudinalen Frequenzen anisotroper Kristalle direkt beobachten. Das geschieht in Transmission; indem man schräg einstrahlt, werden die longitudinalen Phononen in Absorption gemessen. Diese zuverlässigere Methode wurde von Lowndes et al. [Lown 69] verwendet.



**Abbildung 5.22:**  $\text{LaF}_3$ : Raman-, Infrarot- (in der Basalebene  $M-\Gamma$  und senkrecht dazu, in  $\Gamma-A$ ) und stumme Moden (in meV) in der 24-atomigen Struktur in ihren Darstellungen. Mit eingezeichnet sind experimentelle Werte für Ramanmoden [Baum 67] (70 K) und Infrarotmoden [Rast 68] (4.2 K) (◇).

Insgesamt zeigt sich in den Frequenzen wenig Unterschied zwischen 2.2 und 300 K. Aufgrund der gefundenen Moden im Experiment zeigt sich, daß die bimolekulare Zelle

von Schlyter definitiv ausgeschlossen werden kann, auch wenn Caspers et al. [Casp 64] aufgrund ihrer Zimmertemperaturdaten auch diese Struktur favorisieren.

Abbildung 5.22 zeigt die Frequenzen der Raman-, Infrarot- und stummen Moden, sowohl der berechneten  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ -Struktur, aufgeteilt in ihre Darstellungen, als auch die experimentellen Raman- und Infrarotdaten.

Im Gegensatz zu Dixon et al. [Dixo 83] wurden hier sehr wohl Frequenzen gefunden, die die Existenz von Infrarotmoden unterhalb von  $12.4 \text{ meV}$  ( $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigen.

Die in Abbildung 5.19 flache Mode in  $[001]$ -Richtung bei ca.  $5 \text{ meV}$  stellt wohl eine zufällige Entartung zweier Moden dar, und zwar einer stummen  $\text{A}_{2g}$ -Mode und einer infrarotaktiven  $\text{A}_{2u}$ -Mode. Die Entartung ist in der Rechnung weniger stark ausgeprägt als im Experiment, siehe Abbildung 5.20.

Zur Größe der LO-TO-Aufspaltung kann aufgrund der Nichtzuordenbarkeit der Eigenvektoren der Moden hier leider nichts gesagt werden.

### Vergleich mit anderen Strukturen: $\text{P6}_3\text{cm}$ und $\text{P6}_3$

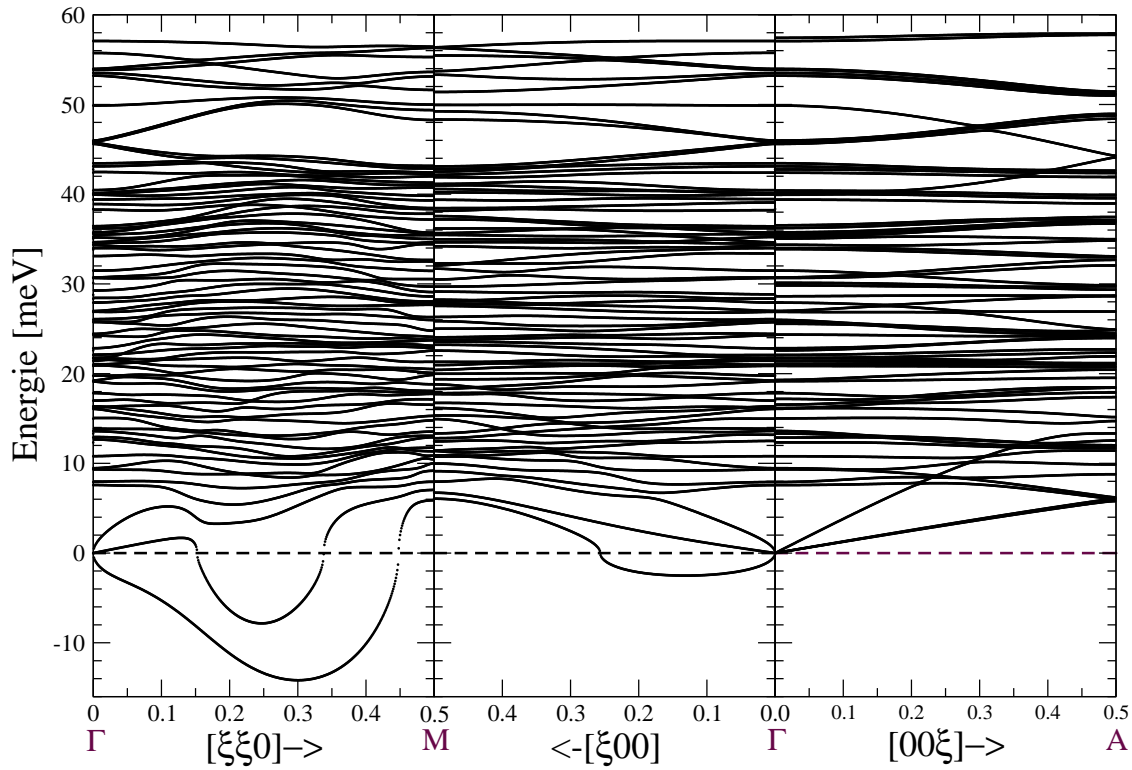
Bei der experimentellen Bestimmung der Struktur von  $\text{LaF}_3$  gab es lange Zeit eine Kontroverse: die Struktur  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  erhält man nur unter Berücksichtigung einer möglichen Verzwillingung des Kristalls, siehe z.B. [Maxi 85] oder Abschnitt 5.1.5. Ohne diese resultiert die Strukturbestimmung in der weniger symmetrischen Struktur  $\text{P6}_3\text{cm}$ . ( $\text{P6}_3\text{cm}$  hat nur sechs statt zwölf Symmetrioperationen).

Abbildung 5.23 zeigt die hierzu mit ABINIT berechnete Phononendispersion. Es wurde, wie auch schon für die Berechnung von  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ , eine Abschneideenergie von  $50 \text{ Ha}$  und ein  $2 \times 2 \times 2$  Netz spezieller Punkte verwendet.

$\text{P6}_3\text{cm}$  weist ein ungefähr gleich hohes Anregungsspektrum auf wie  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ , vergleiche dazu die Abbildungen 5.20 und 5.23. Allerdings gibt es in  $[\xi\xi0]$ -Richtung nun zwei instabile Moden statt einer und eine weitere in  $[\xi00]$ . Desweiteren existieren Moden in der bei  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  bei ca.  $50 \text{ meV}$  vorhandenen Lücke, dafür besteht hier eine Lücke etwas unterhalb. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal sind die untersten fast flachen Moden in  $\Gamma$ -A-Richtung, die hier statt bei ca.  $3$  bzw.  $5 \text{ meV}$  bei  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  nun bei mehr als  $7 \text{ meV}$  liegen. Auch hier gilt wie überall, Vorsicht wegen Nichtkonvergenz walten zu lassen. Die möglicherweise mangelnde Konvergenz mag auch eine Ursache dafür sein, daß am  $\Gamma$ -Punkt die Entartungen nicht ganz richtig sind, vgl. Tabelle 5.10. Die akustischen Moden verhalten sich hier in  $\Gamma$ -A-Richtung hingegen sehr ähnlich.

Insgesamt sieht man wegen der geringeren Symmetrie von  $\text{P6}_3\text{cm}$  gegenüber  $\text{P}\bar{3}\text{c1}$  weniger Kreuzungen der Moden (weil weniger Darstellungen vorhanden sind) und die



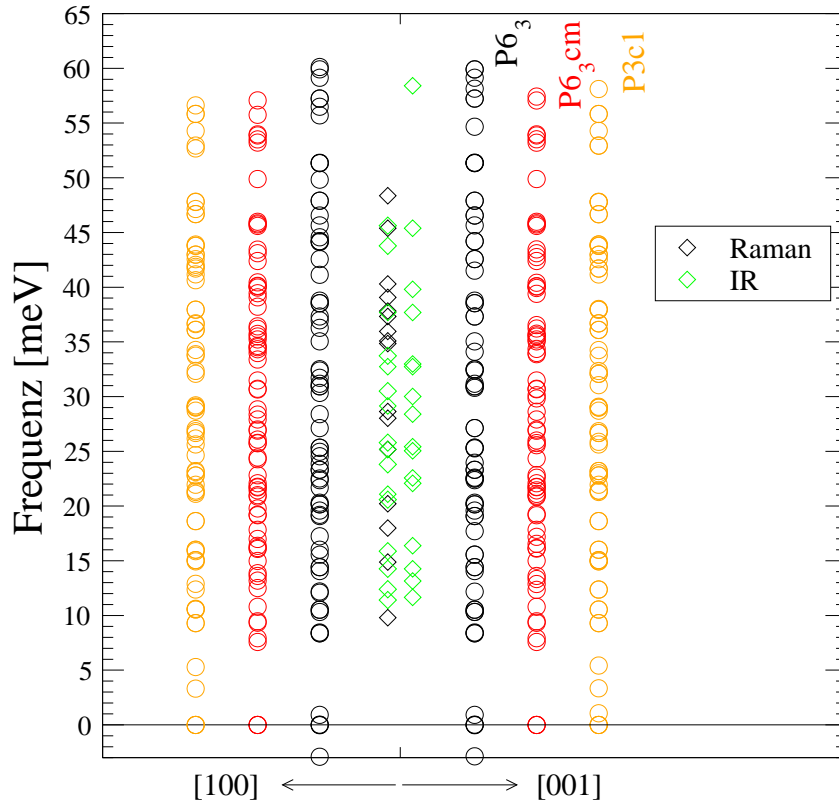


**Abbildung 5.23:**  $\text{LaF}_3$ : Phononendispersion der 24-atomigen  $P6_3cm$ -Struktur, berechnet mit experimentellen Atompositionen [Greg 83].

daraus resultierenden flacheren Bänder.

In Abbildung 5.24 ist ein Vergleich der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der  $P\bar{3}c1$ -,  $P6_3cm$ - und  $P6_3$ -Struktur zusammen mit den experimentellen Raman- und Infrarotdaten [Baum 67, Rast 68] dargestellt. Der  $\Gamma$ -Punkt von  $P6_3$  wurde wie die anderen Strukturen auch mit einer Abschneideenergie von 50 Ha und  $2 \times 2 \times 2$  speziellen Punkten berechnet. Die Positionen wurden aus Positionen von  $\text{YH}_3$  extrapoliert, siehe S. 143 bzw. Ref. [Geld 03]. Die sich ergebenden imaginären Frequenzen können einerseits auf eine instabile Struktur hindeuten, andererseits könnten auch hier höhere Konvergenzparameter eine Verbesserung bewirken.

Dennoch zeigt sich, daß man aufgrund der Tatsache, daß die Moden so dicht liegen und man durch die Näherungen in der *Ab-initio*-Theorie mit leicht verschobenen Frequenzen rechnen muß, allein aufgrund der Lage der Frequenzen der Infrarot- und Ramanmoden nicht zwischen den verschiedenen Strukturen unterscheiden kann.



**Abbildung 5.24:**  $\text{LaF}_3$ : Vergleich der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der  $\bar{P}3c1$ -,  $P6_3cm$ - und  $P6_3$ -Struktur. Es sind jeweils die Frequenzen für die  $[100]$ -Richtung (links) und die  $[001]$ -Richtung (rechts) aufgetragen.

### Hochfrequenter dielektrischer Tensor

In uniaxialen Systemen kann es, je nach Stärke der Uniaxialität, verschieden große Komponenten des dielektrischen Tensors geben. Die Komponenten  $\epsilon_{\infty(x,y)}$  und  $\epsilon_{\infty(c)}$  des elektronischen dielektrischen Hochfrequenz-Tensors wurden aus der LDA-Rechnung mit ABINIT für die beiden Strukturen  $\bar{P}3c1$  und  $P6_3cm$  erhalten und sind in Tabelle 5.16 zusammen mit experimentellen Ergebnissen aus Messungen des Brechungsindex gegeben.

Der experimentelle Wert von Mooney [Moon 66] stimmt mit dem Wert von Hass et al. [Hass 59] überein, ebenso wie die Arbeit von Staritzky et al. [Star 57], welche dort zitiert wird. Die ebenfalls dort erwähnte Arbeit von Tucker et al. [Tuck] liefert einen kleineren Wert. Der Wert  $\epsilon_{\infty(c)} = 2.39$  ist unsicher, da eventuell ein Druckfehler bei Rast et al. [Rast 68] vorhanden ist. Igel et al. [Igel 82] erhalten ihre Werte aus der

Lyddane-Sachs-Teller-Relation und mit Frequenzen von Lowndes et al. [Lown 69].

Die Ergebnisse der Experimente werden von den Rechnungen überschätzt. Die berechnete Anisotropie stimmt jedoch mit den Experimenten überein. Auch ergeben sich für die beiden Strukturen fast gleiche Werte, und auch in der Basalebene und senkrecht dazu besteht nur ein geringer Unterschied in den einzelnen Komponenten, was aber in Übereinstimmung mit den fast gleichen Gitterkonstanten in  $a$ - und  $c$ -Richtung ist.

Tabelle 5.16:  $\text{LaF}_3$ : Komponenten des dielektrischen Hochfrequenzensors für die  $P\bar{3}c1$ - und  $P6_3cm$ -Struktur, Rechnung und Experiment.

	LDA		Experiment					
	$P\bar{3}c1$	$P6_3cm$	[Moon 66]	[Hass 59]	[Star 57]	[Tuck]	[Rast 68]	[Igel 82]
$\epsilon_{\infty(x,y)}$	2.9996	2.999	2.56	2.52	2.569	2.22	2.40	2.88
$\epsilon_{\infty(c)}$	2.9565	2.967			2.55		2.39	2.71

### 5.2.3 Experimentelle Ergebnisse

Am Dreiachs-Spektrometer IN3 wurden temperaturabhängige Messungen für acht verschiedene Temperaturen von 11 K bis 700° C (973 K) ausgewählter Phononenzweige durchgeführt. Damit liegt man noch weit unterhalb des Übergangs zum superionenleitenden Zustand, der bei  $\text{LaF}_3$  bei 1150 K [Angh 97] einsetzen soll (im Vergleich zur Schmelztemperatur bei 1766 K [Stan 96]), wo eine verstärkte Bildung von Defekten und Leerstellen zu erwarten ist [Lyon 78]. Der zugehörige experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

Da experimentelle Daten über die Dynamik außerhalb des  $\Gamma$ -Punktes in  $\text{LaF}_3$  in den Hauptsymmetrierichtungen nur im Niederfrequenzbereich existieren, konzentrieren wir uns, auch wegen der übersichtlicheren Anzahl von Zweigen, auf die schon von Dixon et al. in  $\Gamma$ -A-Richtung gemessenen Zweige, s. Abb. 5.19, um deren Verlauf mit der Temperatur zu verfolgen. Wir konnten bei der Messung übrigens deutlich Eigenschaften der trigonalen Struktur feststellen, so war z.B. die Anregung bei  $Q = (2, 2, 1.5)$  ungleich der bei  $Q = (2, 2, -1.5)$ . In Tabelle 5.17 sind nun die Brillouinzonen angegeben, in denen vier niederfrequente Zweige in  $\Gamma$ -A-Richtung mit guter Intensität gemessen wurden. Vor allem waren die Moden dort gut voneinander getrennt zu sehen, d.h. wo der optische Zweig stark war, war der akustische nicht zu sehen und umgekehrt.

Tabelle 5.17:  $\text{LaF}_3$ : Brillouinzonen mit hoher Intensität für die vier niederfrequenten Zweige.

LA-Ast	(0,0,5.5)	→	(0,0,5.85)
flache Mode (LO)	(0,0,4.5)	→	(0,0,5)
TA (kein TO, keine flache Mode)	(2,2,-1.2)	→	(2,2,-1.5)
TO (kein TA, keine flache Mode)	(2,2,0)	→	(2,2,0.5)

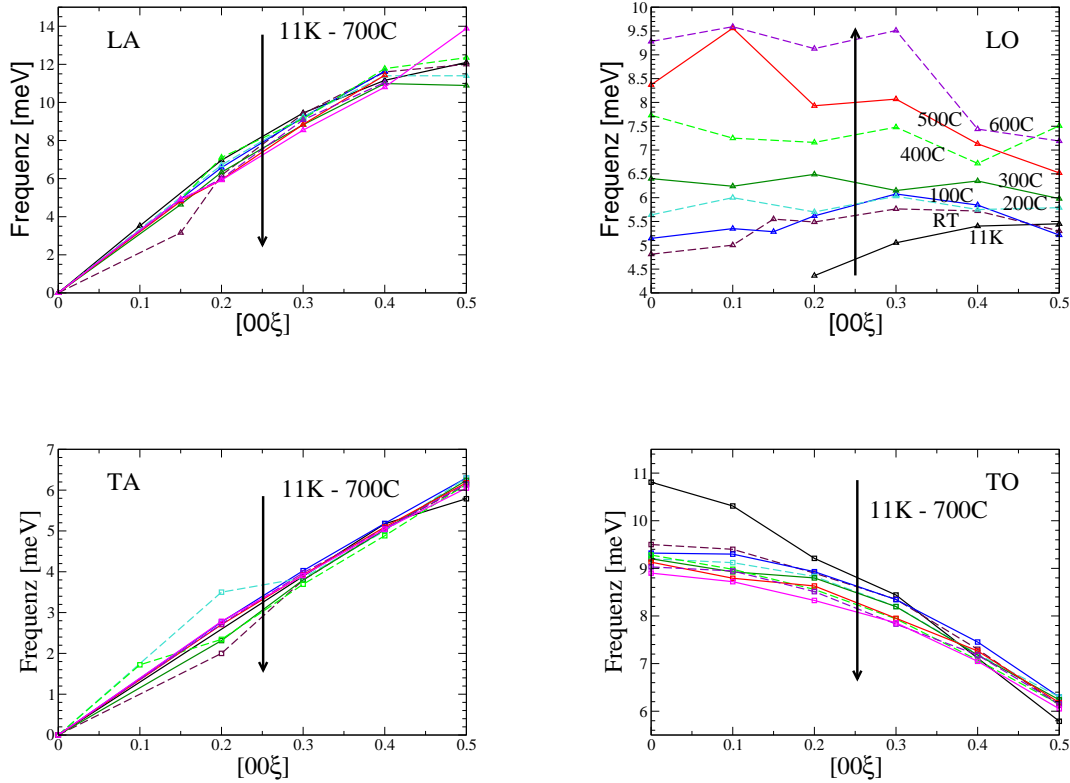
Die Anharmonizität bei höheren Temperaturen wird sich in Änderungen von Phononlinienverschiebungen und Breiten zeigen, wie dies auch schon bei  $\text{CaF}_2$  zu sehen war.

### Temperaturabhängige Neutronenmessungen für die $\Gamma$ -A-Richtung

Die Temperaturabhängigkeit der vier niederstfrequenten Zweige in  $\Gamma$ -A-([001])-Richtung, nämlich die beiden longitudinal und transversal akustischen (LA- bzw. TA-) Zweige sowie der flache longitudinal optische als auch der transversal optische (LO- bzw. TO-) Zweig ist in Abb. 5.25 gezeigt. Die Bezeichnungen sind entsprechend zu denen in Abb. 5.19 gewählt. Die dort neben der flachen LO-Mode ebenfalls eingezeichnete fast dispersionslose TO-Mode konnte von uns in der in Abschnitt 5.1.9 beschriebenen Streugeometrie nicht gefunden werden.

Die relativ dispersionslose LO-Mode zeigt mit steigender Temperatur einen enormen Anstieg in der Frequenz um ca. 4.5 meV bei  $\Gamma$  und mehr als 2.5 meV am Zonenrand, vor allem im Vergleich zu den restlichen drei betrachteten Moden (LA, TA und TO), die im gleichen Temperaturintervall um rund 1 meV in der Frequenz absinken. Letzteres Verhalten ist bei steigender Temperatur auch zu erwarten und wurde z.B. auch bei  $\text{CaF}_2$  beobachtet, wie in Abschnitt 4.1.6 geschildert. Diese flache, dispersionslose LO-Mode ist in Abbildung 5.19 mit einem Pfeil gekennzeichnet.

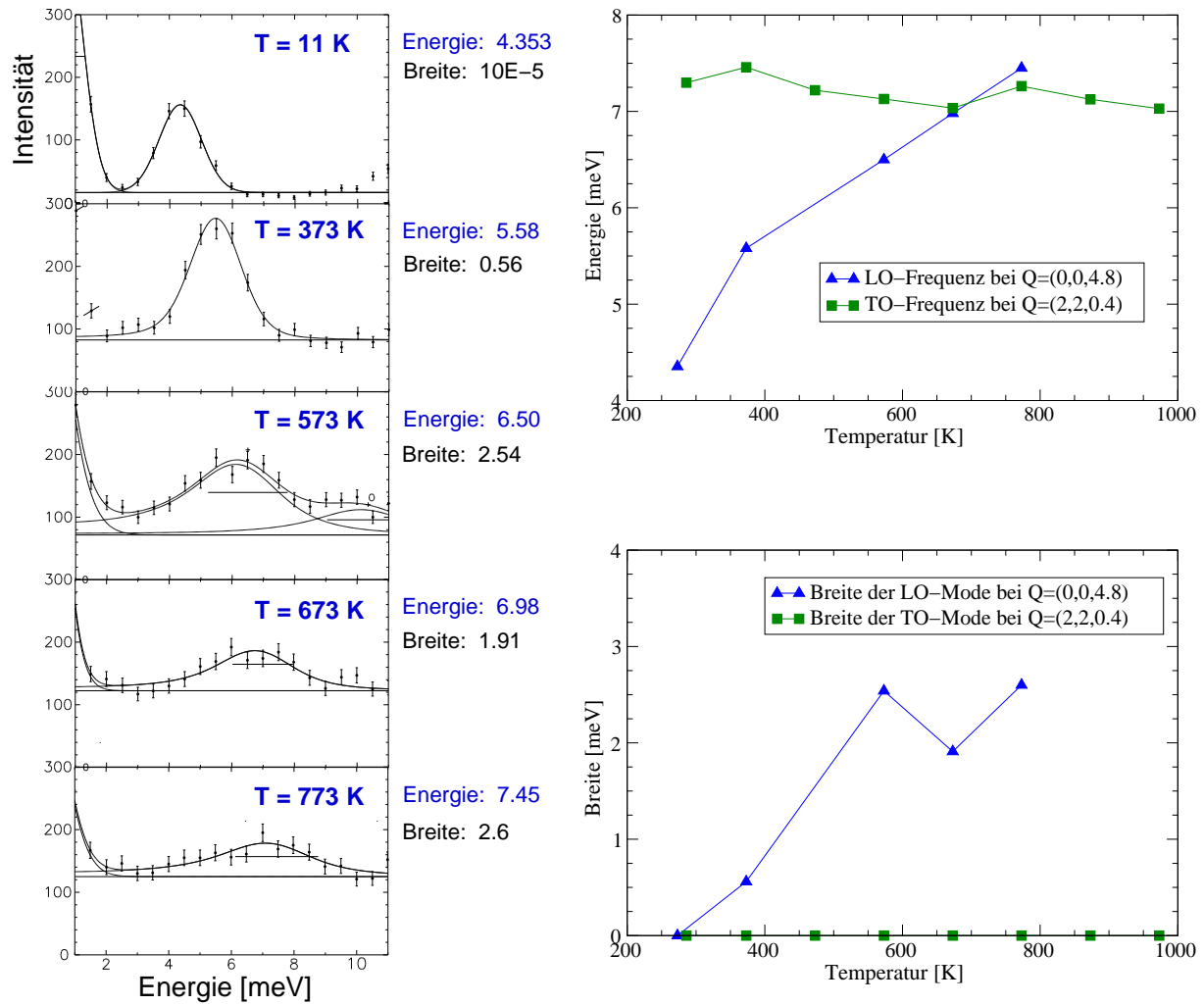
Im folgenden wird nun diese fast dispersionslose LO-Mode im Vergleich mit einer anderen Mode, der TO-Mode, an je einem speziellen Punkt im Q-Raum näher betrachtet. Dazu wurde ein Bereich ausgewählt, in dem die Moden hohe Intensität hatten, siehe Tabelle 5.17, und auch eventuelle Beiträge kreuzender Moden ausgeschlossen werden konnten. Die beiden Punkte im reziproken Raum, die als geeignet angesehen wurden, sind  $Q = (0, 0, 4.8)$  für die flache LO-Mode und  $Q = (2, 2, 0.4)$  für die TO-Mode. An beiden jeweiligen Zweigen ist dies mit einem Kreis in Abbildung 5.19 markiert.



**Abbildung 5.25:**  $\text{LaF}_3$ : Gemessene Temperaturabhängigkeit des longitudinal akustischen (LA) und optischen (LO) und des transversal akustischen (TA) und optischen Zweiges (TO) in der Symmetrierichtung  $\Gamma$ -A für acht verschiedene Temperaturen.

Abbildung 5.26 zeigt im linken Teilbild die Rohdaten der flachen LO-Mode, gemessen bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 11 K und 773 K. Schön zu sehen ist der Anstieg in der Frequenz von ca. 4 meV bei 11 K bis zu fast 8 meV bei 773 K. Diese Versteifung der LO-Mode ist auch im oberen rechten Teilbild von Abbildung 5.26 in einem Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der Frequenz der TO-Mode in  $\Gamma$ -A-Richtung zu sehen. Letztere ändert sich also mehr oder weniger nicht mit der Temperatur, vgl. hierzu auch Abb. 5.25. Liarokapis et al. [Liar 85] fanden übrigens für  $\text{LaF}_3$  aus druck- und temperaturabhängigen Messungen Grüneisenparameter zwischen 1 und 2, also kleinere Werte als wir für  $\text{CaF}_2$  erhielten (Abschnitt 4.2.5).

Im unteren rechten Teilbild von Abbildung 5.26 sind die Breiten beider Moden im gemessenen Temperaturbereich gezeigt. Dabei ist jeweils die instrumentelle Auflösung herausgerechnet. Bei 11 K und auch bei Zimmertemperatur ist keine meßbare Brei-



**Abbildung 5.26:**  $\text{LaF}_3$ : Links: Experimentelle Rohdaten der longitudinal optischen flachen Mode. Rechts: Vergleich der temperaturabhängigen Frequenzen und Breiten der longitudinal optischen flachen Mode mit der transversal optischen Mode. Die Werte wurden dabei bei  $Q = (0, 0, 4.8)$  bzw.  $Q = (2, 2, 0.4)$  genommen, wie in Abb. 5.19 eingezeichnet.

te mehr vorhanden. Phononenseitenbanden in Luminiszenzspektren bei 1.4 K ergeben für diese flache LO-Mode eine Breite von ca.  $10^{-5}$  THz [Melt 83], also weit unterhalb unseres Auflösungsbereichs. Ein vergleichbares Ergebnis wurde übrigens für akustische Phononen mit gleicher Methode erhalten [Yom 87] und ähnliches wurde ja auch schon im Falle von  $\text{CaF}_2$  für akustische Phononen bei mittleren Frequenzen beobachtet [Baum 81], vgl. Seite 74. Die lange Lebensdauer der niedrig liegenden TO-Moden aufgrund der wenigen Zerfallskanäle wird auch schon bei Kirkpatrick et al. [Kirk 98] bei Experimenten mit Fern-Infrarot-Strahlung vermutet.

Eindeutig erkennt man, daß die TO-Mode auch in der Breite keine Änderung mit der Temperatur zeigt, während die LO-Mode deutlich verbreitert. Dies ist auch schon an den Rohdaten links im Bild zu sehen. Aufgrund der größer werdenden Breite mit der Temperatur und der schwächer werdenden Intensität war die LO-Mode ab einer höheren Temperatur nicht mehr zu sehen. Da  $\text{LaF}_3$  isotopisch als rein betrachtet werden kann, passiert anharmonischer Zerfall hauptsächlich durch Phononrelaxation. Die fast dispersionslose LO-Mode könnte z.B. in die transversal akustische Mode zerfallen. Im Gegensatz zu  $\text{CaF}_2$ , wo alle Moden breiter werden, trifft dies im Fall von  $\text{LaF}_3$  nur für einen Teil der Moden zu, wie exemplarisch im unteren rechten Teil von Abbildung 5.26 für die flache LO-Mode und die TO-Mode gezeigt. Auch das Verhalten der Frequenzen in Abhängigkeit der Temperatur läßt sich hier nicht verallgemeinern, sondern stellt ein eher kompliziertes Verhalten dar, wo anharmonische Terme in verschiedenen Bereichen wohl verschieden starke Rollen spielen.

Nach der Messung, die sowohl Aufheizen als auch Abkühlen mit sich brachte, zeigte der Kristall teilweise einen dunkelgrau-metallischen Überzug, wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist. Dabei könnte es sich um die Überreste von La nach einer Diffusion von F-Ionen bei erhöhten Temperaturen handeln.

#### 5.2.4 Experimentelle phononische Zustandsdichte

Die phononische Zustandsdichte wurde wie schon für  $\text{CaF}_2$ - (siehe Abschnitt 4.1.8) auch für  $\text{LaF}_3$ -Pulver am Flugzeitspektrometer IN6 für die verschiedenen Temperaturen 100, 200, 300, 400, 500, 600 (zweimal), 800, 1000 und 1200 °C gemessen. Der experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 4.1.8 beschrieben, ebenso wird dort die Messung von Vanadium und des Leerbehälters erwähnt. Da der Beitrag von letzterem harmonisch zu sein scheint und damit gut auf andere Temperaturen übertragbar ist, wurde der Beitrag des Leerbehälters bei Zwischentemperaturen extrapoliert. Aber trotzdem bedeutet das, daß der Beitrag des Leerbehälters unterhalb von 200 °C über- und oberhalb von 900 °C unterschätzt wird.

Da die Intensität von  $\text{LaF}_3$  größer ist als die des Leerbehälters, stellt die Intensität des Leerbehälters, die im Bereich der akustischen Anregungen liegt, anders als bei  $\text{CaF}_2$ , kein Problem dar.

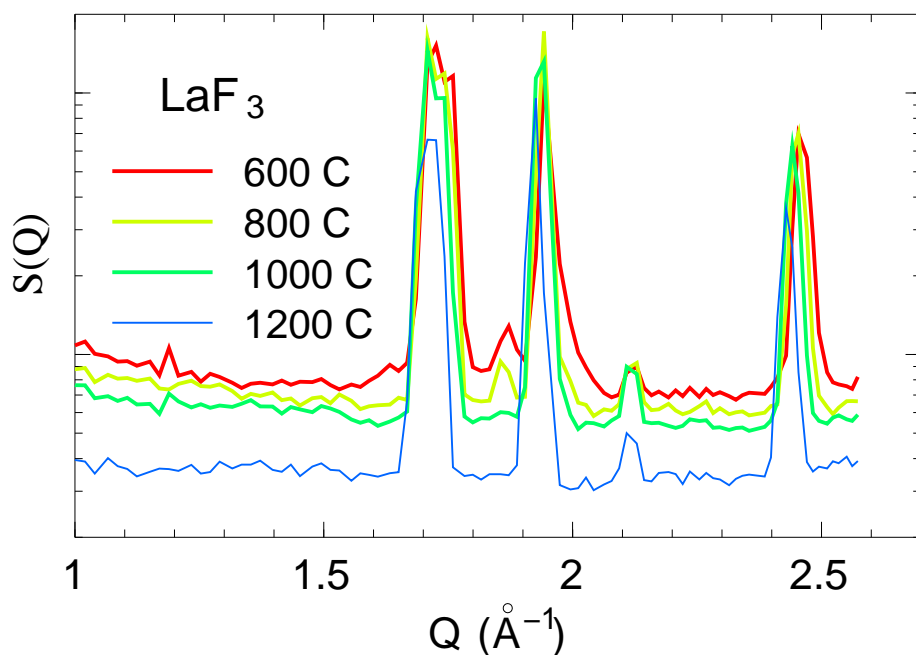
#### Ergebnisse

Bei der Messung machte sich ein starkes, inkohärentes Signal (Wasserstoff) bemerkbar, das auf Verunreinigungen in der Probe hindeutete. Da allerdings auch ein Ausheizen

der Probe bis zu 200 °C unter Vakuum nur partiell zur Reduktion dieses Signals führte, scheinen noch weitere Verunreinigungen vorhanden gewesen zu sein.

Beim Erwärmen auf 600 °C konnte ebenfalls (wie in  $\text{CaF}_2$ ) eine progressive Abnahme des Kleinwinkelsignals beobachtet werden, welche nicht mit der Abnahme des inkohärenten Untergrunds einher ging. Abbildung 4.15 zeigt den statischen Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  von  $\text{LaF}_3$  bei 400 °C zusammen mit dem von  $\text{CaF}_2$ .

Die Messungen bei höheren Temperaturen (1200 °C) sind mit Vorsicht zu genießen, da dort ein deutlicher Verlust an Streuintensität und somit an Probenmaterial zu beobachten war, siehe Abb. 5.27, was aber auch durch ein Verrutschen des Probenhalters aus dem Neutronstreuzentrum verursacht gewesen sein könnte. Ein Vergleich der Intensitäten zu denen bei niedrigen Temperaturen deutet einen Probenverlust von ca. 40% bei hohen Temperaturen an.



**Abbildung 5.27:**  $\text{LaF}_3$ :  $S(Q)$  für verschiedene Temperaturen.

Nach dem Experiment schimmerte auch hier, wie schon im Fall der Einkristallmessungen (s. Abb. 5.10), die Probe metallisch, was eventuell ein nach der Sublimation von F erfolgtes Schmelzen von La ( $T_m = 920$  °C) und dessen Sublimation bedeutet.

Desweiteren wurden bei der Auswertung keine Absorptionseffekte berücksichtigt, sowie keine Vielfachstreuung und Multiphononeneffekte.



### Ergebnisse: Statische Strukturfaktoren

Zur Berechnung der statischen Strukturfaktoren wurde nur die elastische Intensität aufintegriert. Die beschriebene Änderung des Kleinwinkelsignals unterhalb 600 °C deutet, wie auch schon bei  $\text{CaF}_2$ , auf eine strukturelle Relaxation hin. Eventuell kann diese Strukturrelaxation mit der inkohärenten Verschmutzung in Verbindung gebracht werden.

Neben der zu erwartenden Verschiebung der Bragg-Peaks mit sich ändernder Temperatur können in  $\text{LaF}_3$  auch die Ausbildung und das Verschwinden zweier sehr schwacher Bragg-Reflexe (bei  $1.87\text{\AA}^{-1}$  und  $2.13\text{\AA}^{-1}$ ) beobachtet werden, siehe Abb. 5.27. Ob diese Reflexe aber charakteristisch für die  $\text{LaF}_3$ -Struktur sind oder ob es sich um Verschmutzungen des Probenmaterials handelt, muß hier unbeantwortet bleiben.

### Ergebnisse: Inelastische Zustandsdichte-Spektren

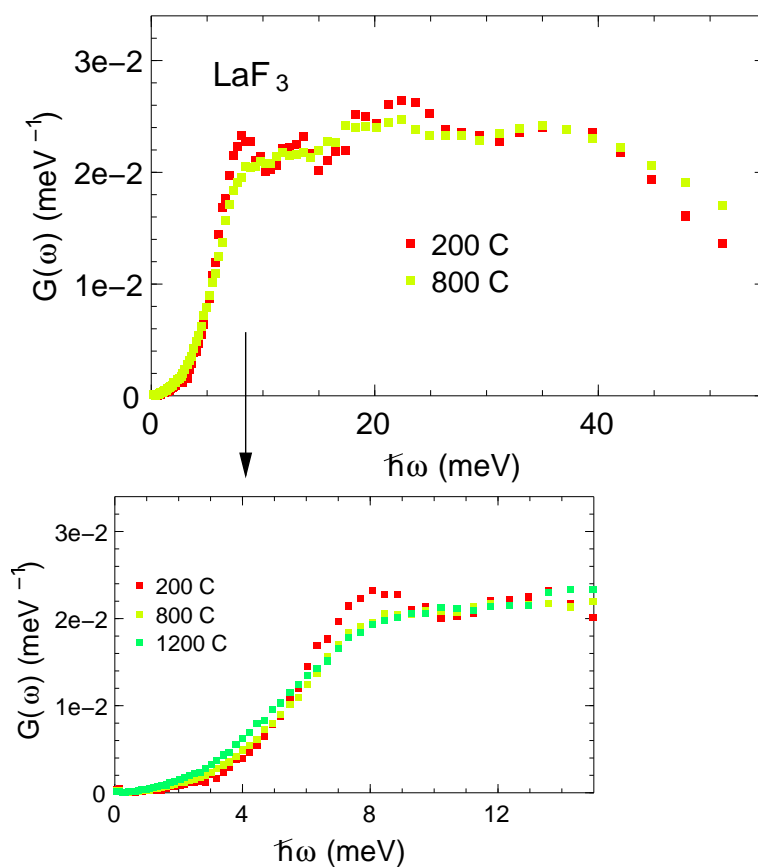
Die Zustandsdichten aller Spektren einer Temperatur wurden wie auch schon bei  $\text{CaF}_2$  in inkohärenter Näherung aufsummiert und ihr Integral auf die Fläche bis 50 meV normiert.

Anders als bei  $\text{CaF}_2$ , wo die Suszeptibilitäten kontinuierlich mit der Temperatur abnehmen, ist dies bei  $\text{LaF}_3$  erst oberhalb von 500 °C zu beobachten. Auch kann hier kein unterschiedliches Verhalten der Suszeptibilitäten bei verschiedenen  $\vec{Q}$  als Antwort auf Temperaturänderungen wie in  $\text{CaF}_2$  beobachtet werden. Das dürfte an der Vielzahl der Zweige liegen. Geringe Unterschiede der Spektren bezüglich ihrer Lage im Phasenraum sind natürlich vorhanden, da das System ebenso wie  $\text{CaF}_2$  vorwiegend kohärent streut.

Die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten (Abbildung 5.28) ist aber wie auch schon im Fall von  $\text{CaF}_2$  leicht zu sehen. Zu erkennen ist z.B. in der Vergrößerung, daß Moden beim Peak bei 8 meV weicher werden und ein Beitrag bei niedrigeren Energien entsteht. Im allgemeinen reagieren die inelastischen Spektren von  $\text{CaF}_2$  sensibler auf Temperaturänderungen als die von  $\text{LaF}_3$ . Allerdings wurden hier z.B. die akustischen Anregungen nicht vollständig erfaßt. Vielleicht ist dies auch ein Grund, warum  $\text{LaF}_3$  in diesem Experiment „harmonischer“ unter Temperaturänderung zu sein scheint als  $\text{CaF}_2$ .

Im Vergleich zu den Zustandsdichtemessungen an IN6 von M. Bortz [Bort 99] hat die Zustandsdichte von  $\text{LaF}_3$  einen etwas anderen Verlauf. Die Maxima/Minima haben zwar vergleichbare Positionen, ihre relativen Intensitäten unterscheiden sich jedoch.

Ein Vergleich mit den berechneten Zustandsdichten sollte mit der Einphononen-



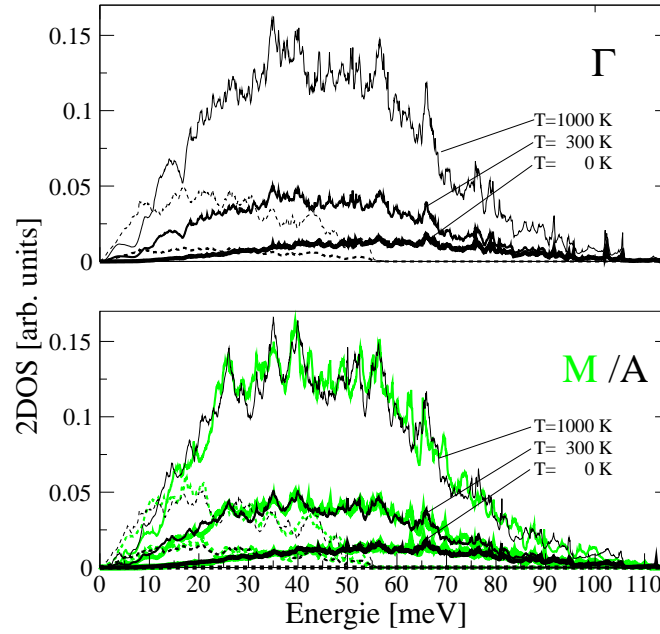
**Abbildung 5.28:**  $\text{LaF}_3$ : Zustandsdichte für verschiedene Temperaturen. Das unter Teilbild zeigt den Bereich bis 15 meV vergrößert für die Temperaturen 200, 800 und 1200 °C.

Zustandsdichte erfolgen. Zwei- oder Mehrphononen-Zustandsdichten liefern nur geringe Beiträge. Diesen wäre aber z.B. die Differenz der beiden Kurven für 200 und 800 °C bei hohen Energien in Abbildung 5.28 zuzuschreiben. Die in Abbildung 5.28 ausgeprägten Minima bei ca. 10 und 15 meV sind eher in der Einphononen-Zustandsdichte der achtatomigen Struktur, Abbildung 5.17, wiederzufinden, wo sich an ca. der gleichen Stelle ein breites Minimum zeigt, als in der Zustandsdichte der 24-atomigen Struktur, Abbildung 5.21, wo ein erstes deutliches Minimum erst bei ca. 25 meV zu finden ist.

### 5.2.5 Berechnete Zweiphononen-Zustandsdichte

Als ein Vergleich werden im folgenden die berechneten Zweiphononen-Zustandsdichten sowohl für die achtatomige  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ - als auch die  $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ -Struktur gezeigt. Die Berechnung der Zweiphononen-Zustandsdichte (2DOS) wurde innerhalb ABINIT mit den bereits in Abschnitt 4.2.6 vorgestellten Näherungen durchgeführt.

Im Gegensatz zu den experimentellen Zustandsdichten erhält man auf diese Weise



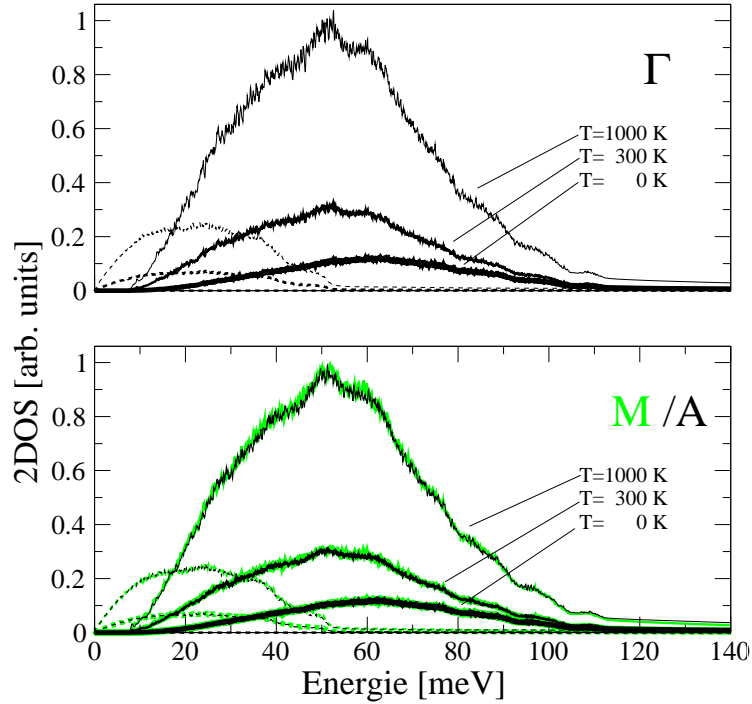
**Abbildung 5.29:**  $\text{LaF}_3$ : Zweiphononen-Zustandsdichte (2DOS) für verschiedene Temperaturen für die achttatomige  $P6_3/mmc$ -Struktur. Das obere Teilbild zeigt die 2DOS für den  $\Gamma$ -Punkt, das untere für den M- (hell) und den A-Punkt für 0, 300 und 1000 K. Die Beiträge der Differenzprozesse sind gestrichelt dargestellt.

nur Erkenntnis über das Verhalten der Breiten bei einer Temperaturänderung, nicht aber über eine Verschiebung von Moden. Auch werden hier die 2DOS nur für spezielle Punkte im reziproken Raum berechnet, während im Experiment über den ganzen dem Instrument verfügbaren Raum summiert wird.

Abbildung 5.29 zeigt die Zweiphononen-Zustandsdichte für die idealisierte achttatomige  $P6_3/mmc$ -Struktur. Insgesamt lässt sich kaum ein Unterschied zwischen den Summenprozessen an den drei berechneten Punkten  $\Gamma$ , M und A feststellen. Nur die Differenzprozesse für  $T = 300\text{ K}$  sind bei M und A um ca. einen Faktor 1.5 größer als bei  $\Gamma$  bei derselben Temperatur. Bei  $T = 1000\text{ K}$  weisen sie wiederum keinen Unterschied auf. Das Verhalten mit der Temperatur ist vergleichbar zu dem in  $\text{CaF}_2$ .

Die Zweiphononen-Zustandsdichte für die 24-atomige Struktur ist nun sowohl für Summen- als auch Differenzprozesse für eine gegebene Temperatur nicht mehr zu unterscheiden. Abbildung 5.30 zeigt, wie auch schon für die achttatomige Struktur, Summen- und Differenzprozesse für drei verschiedene Temperaturen. Der Anstieg der 2DOS mit

der Temperatur ist vergleichbar zu der achttatomigen Struktur und  $\text{CaF}_2$ .



**Abbildung 5.30:**  $\text{LaF}_3$ : Zweiphononen-Zustandsdichte (2DOS) für verschiedene Temperaturen für die 24-atomige  $P\bar{3}c1$ -Struktur. Das obere Teilbild zeigt die 2DOS für den  $\Gamma$ -Punkt, das untere für den M- (hell) und den A-Punkt für 0, 300 und 1000 K. Die Differenzprozesse sind je gestrichelt dargestellt.

Für die Zweiphononen-Zustandsdichte wurden in der Rechnung in beiden Fällen die imaginären Frequenzen durch ihre positiven Werte ersetzt. Das ergibt einen Fehler von jeweils ca. 4%.

Die Zweiphononen-Zustandsdichte ändert sich somit mit flacheren Bändern und vielen Zweigen in der Dispersion wenig in  $\vec{q}$ . Dies mag auch ein Grund dafür gewesen sein, neben möglichen zusätzlichen höheren Beiträgen, daß im Experiment kaum eine Änderung der Zustandsdichte mit der Temperatur gesehen wurde. Abbildung 5.30 zeigt auch, daß bis ca. 10 meV scharfe Phononen zu erwarten sind; die Breite der Phononen steigt mit der Frequenz und erreicht ihr Maximum bei ca. 50 meV. Hochfrequente Moden werden somit also aufgrund ihrer Breite schwer zu messen sein.

# Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl gängige *Ab-initio*-Methoden als auch Streutechniken wie die Neutronenstreuung eignen sich hervorragend zum Studium dynamischer Eigenschaften in Festkörpern. In dieser Arbeit wurden Dichtefunktionalmethoden und (inelastische) Neutronenstreuung angewandt, um Phononen in Fluoridkristallen zu untersuchen.

Die hier betrachteten Systeme sind Fluor-Ionenleiter mit einer sehr hohen Leitfähigkeit, die stark temperaturabhängig und bereits mehrere hundert Grad unterhalb der Schmelztemperatur vergleichbar zu der in geschmolzenen Elektrolyten ist. An Modellsystemen einfacher Fluorite wie  $\text{CaF}_2$  wurde die Anharmonizität dieser Systeme sowohl theoretisch als auch experimentell ausgeleuchtet. Den Rechnungen wurden theoretische Ergebnisse für das Fluoritsystem  $\text{BaF}_2$  gegenübergestellt.

Als weiteres wurde das kompliziertere Fluoridsystem  $\text{LaF}_3$  untersucht. Hier gab es bisher sowohl experimentell als auch theoretisch kaum vorhandene Daten. Die Untersuchungen von  $\text{LaF}_3$  stellten sich auch als sehr aufwendig heraus und wurden deshalb auf spezielle Aspekte beschränkt.

Die Dispersionskurven von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{LaF}_3$  wurden temperaturabhängig an verschiedenen Dreiachs-Spektrometern gemessen. Ebenso wurde der Effekt der Temperatur anhand der Zustandsdichten verfolgt.

## Verwendete theoretische Methoden

Alle Systeme wurden aus theoretischer Sicht im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mittels verschiedener Programmpakete (ABINIT, VASP, WIEN97) behandelt und neben Pseudopotentialen mit ebenen Wellen wurden verschiedene Ansätze wie ultra-weiße und PAW-Pseudopotentiale (VASP) sowie der FP-LAPW-Ansatz (WIEN97) eingesetzt. Dabei wurden zur Berechnung der statischen Eigenschaften der Fluorite  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  sowohl die lokale Dichtenäherung (LDA) als auch die Gradientennäherung (GGA) für das Austausch-Korrelationspotential verwendet. In beiden Fällen unterschätzt die LDA den experimentellen Wert der Gitterkonstante, und die GGA überschätzt ihn. Infolgedessen werden die Frequenzen in der LDA überschätzt

und in der GGA unterschätzt, wie mit den Moden der Zonenmitte bei  $\text{CaF}_2$  demonstriert wurde. Die Werte der Gitterkonstante von  $\text{CaF}_2$  aus Rechnungen mit ultraweichen Pseudopotentialen in VASP sind kleiner als die aus anderen Methoden, für  $\text{BaF}_2$  mit PAW-Pseudopotentialen sind sie vergleichbar. Eine Extrapolation experimenteller thermischer Expansionswerte für  $\text{CaF}_2$  stimmt gut mit den Ergebnissen von ABINIT und WIEN97 überein.

Für  $\text{LaF}_3$  wurde neben der Pseudopotentialmethode mit ebenen Wellen (ABINIT) in LDA für die höhersymmetrische achtatomige Struktur auch die *All-electron*-Methode (WIEN97) sowohl in GGA als auch in LDA verwendet. Die reale 24-atomige Struktur wurde wieder mit ABINIT als auch, um die Schnelligkeit von PAW-Pseudopotentialen auszunutzen, mit VASP berechnet. In beiden Fällen unterschätzen diese LDA-Rechnungen die bei tiefen Temperaturen gemessenen experimentellen Werte.

## Elektronische Bandstrukturen

Die elektronischen Bandstrukturen für  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  sowie  $\text{LaF}_3$  zeigen in LDA, wie allgemein beobachtet, eine Unterschätzung der Bandlücke. Dabei ergibt sich für  $\text{CaF}_2$  richtig eine indirekte Lücke, wie auch für  $\text{BaF}_2$ , hier aber in  $\Sigma$ -Richtung. Allerdings liefern für  $\text{BaF}_2$  andere Rechnungen andere und untereinander nicht eindeutige Ergebnisse. Die dynamischen Eigenschaften stimmen dagegen wieder gut mit experimentellen Werten überein. Für  $\text{LaF}_3$  wird eine direkte Lücke erhalten.

## Gitterdynamik

Während verschiedene Computerprogramme gute Übereinstimmung für die Grundzustandseigenschaften liefern, unterscheiden sich diese in ihrem Ansatz für die Gitterdynamik. Im besonderen verlangt die große LO-TO-Aufspaltung der hier betrachteten Systeme eine Behandlung im Rahmen der erweiterten Antworttheorie (z.B. mit Dichtefunktional-Störungstheorie), die makroskopische elektrische Felder mit einschließt, wie in ABINIT implementiert. Für einen Vergleich wurden dynamische Eigenschaften für  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  auch mit der *Frozen-phonon*-Methode berechnet und zeigten gute Ergebnisse. Dabei wurde erstmals mit der Berechnung von Dispersionsblättern in der [110]- und [001]-Richtung für das Fluoritsystem  $\text{CaF}_2$  auch das Verhalten der Frequenzen außerhalb der Hauptsymmetrierichtungen gezeigt.

## Temperaturabhängige Messungen der Dynamik

Um nun das Verhalten der Dynamik in Abhängigkeit von der Temperatur zu studieren, wurde die Dispersion von  $\text{CaF}_2$  an einem Einkristall bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 10 K und 1273 K) an verschiedenen Dreiachs-Spektrometern vermessen. Die inelastischen Neutronenstreudaten zeigen eine Verschiebung aller Frequenzen mit steigender Temperatur zu geringeren Energien. Dieses Verhalten konnte auch in temperaturabhängigen Messungen der Zustandsdichte beobachtet werden. Die stärkste Verschiebung weist dabei die niederstfrequente  $X'_2$ -Zonenrandmode auf. Schon ein Vergleich der berechneten Dispersion mit der bei Zimmertemperatur und bei 10 K gemessenen zeigt eine Abweichung vor allem in dieser untersten Zonenrandmode, auch bei niedrigen Temperaturen, wo anharmonische Effekte keine Rolle spielen sollten, bei sehr guter Übereinstimmung der übrigen Frequenzen. Die  $X'_2$ -Zonenrandmode, in der nur die  $\text{F}^-$ -Ionen schwingen, und zwar gleichsinnig in Ketten entlang einer Kubenachse, weist nun auch mit steigender Temperatur ein stärkeres Absinken in der Frequenz auf als alle anderen Moden.

Neben der Verschiebung zeigt sich eine Verbreiterung aller Moden im gesamten  $(\vec{q}, \omega)$ -Raum mit steigender Temperatur, wobei die unterste Zonenrandmode eine ungewöhnlich große anharmonische Linienbreite aufweist bis hin zu einer mit der Frequenz vergleichbaren Phononlinienbreite, auch weit unterhalb des Schmelzpunktes. Insgesamt steigt die Breite für alle Moden außer den beiden optischen  $\Delta_5$ -Moden mit dem Wellenvektor, und die Breite ist, wie zu erwarten, größer für die optischen als für die akustischen Moden.

## Berechnung der beobachteten Effekte

Der beobachtete Prozeß der Linienverschiebung kann mit Beschränkung auf die führende Ordnung der Störungstheorie mit den Beiträgen von den Prozessen der thermischen Ausdehnung, der Kopplung an thermische Fluktuationen und dem Zweiphononen-Zerfallsprozeß bestimmt werden. Die anharmonische Linienbreite hingegen kann allein über die Zweiphononen-Zerfallsprozesse berechnet werden, und an ihr zeigt sich somit am besten der Einfluß des anharmonischen Potentials, wie im Experiment an der deutlichen Verbreiterung aller Moden zu sehen ist.

*Ab-initio*-Rechnungen zu anharmonischen Prozessen sind sehr aufwendig und stecken noch in ihren Anfängen, so daß bislang nur wenige, einfache Systeme betrachtet wurden. Von den genannten Prozessen läßt sich der Prozeß der thermischen Ausdehnung einfach mit *Ab-initio*-Methoden über den Prozeß der Volumenausdehnung berechnen,

der so mit der kombinierten Betrachtung von experimentell beobachteter Frequenzverschiebung, die alle oben erwähnten Prozesse involviert, von den restlichen diskriminiert werden kann.

## Volumenausdehnung und Temperaturabhängigkeit

Als erstes zeigte sich mit fortschreitender Volumenausdehnung ein lokales Weichwerden der untersten Zonenrandmode ( $X'_2$ ), analog wie in unseren Messungen bei hohen Temperaturen beobachtet, auch wenn eine Instabilität des Gitters gegen Verdopplung der Einheitszelle mit Bildung einer Überstruktur bei festem fcc-Netzwerk der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aber verschobenen  $\text{F}^-$ -Ionen, wie hier angedeutet, experimentell nicht gefunden wurde. Über eine dadurch ermöglichte, für die Ionenleitung relevante, lokale Bildung von Defektstrukturen kann nur spekuliert werden. Gegenwärtig können wir keine direkte Schlußfolgerung über die Beziehung dieser Mode zum Einsatz der Ionenleitung ziehen.

Danach zeigt sich ein Weichwerden der transversal akustischen Zweiges erst am Zonenrand, dann in der Zonenmitte, was mit dem Schmelzen des Kristalls in Verbindung stehen könnte. Mit weiterer Volumenausdehnung erfolgt das kritische Weichwerden des transversal optischen Zweiges erst am Zonenrand, dann in der Zonenmitte.

Ein Vergleich der quadrierten volumenabhängigen und temperaturabhängigen Frequenzen zeigt bis ca.  $400^\circ\text{C}$  gleiches lineares Verhalten, wie für den Prozess der thermischen Ausdehnung verlangt. Somit konnte gezeigt werden, daß weitere Prozesse erst ab höheren Temperaturen beitragen, wie vor allem in der Zonenmitte ersichtlich. Aus den berechneten volumenabhängigen und gemessenen temperaturabhängigen Frequenzen wurden die Mode-Grüneisenparameter in guter Übereinstimmung berechnet. Sowohl Experiment als auch numerische *Ab-initio*-Rechnungen ergeben ungewöhnlich große Mode-Grüneisenparameter mit Werten von mehr als 3 für die  $X'_2$ -Mode.

Bei einem Vergleich theoretischer Grüneisenparameter und experimenteller Werte der Linienverschiebungen zeigt sich: Der Beitrag der thermischen Ausdehnung dominiert für kurzwellige Moden nahe dem Zonenrand, und andere anharmonische Prozesse sind schwach oder heben sich gegenseitig auf, während bei langwelligen Moden im Zonenzentrum die anderen beiden Prozesse steigende Beiträge zur Frequenzverschiebung liefern. Vor allem der transversal optische  $\Delta_5(\text{O1})$ -Zweig und die bereits im Experiment hervortretende  $X'_2$ -Mode sind am Zonenrand durch den Prozess der Volumenausdehnung allein erklärbar.



## Berechnung der Linienbreite

Die Breite der Phononen, die sich nur durch Zerfallsprozesse darstellen läßt, kann unter der Annahme einer Unabhängigkeit der anharmonischen Kopplungskonstanten von Wellenzahl und Zweigindex mit der Zweiphononen-Zustandsdichte beschrieben werden. Wie im Experiment wurden auch hier Zonenmitte und Zonenrand untersucht. Anders als bei den Linienbreiten kann hier die Breite der Moden in der Zonenmitte theoretisch mit den gemachten Näherungen erklärt werden. Am Zonenrand hingegen, wo ja wie überall die Moden sehr breit werden und die unterste Zonenrandmode mit großer Breite hervorsticht, setzt sich in der Rechnung die Breite dieser untersten Mode nur aus Differenzprozessen zusammen, und deren Beitrag zur Linienbreite ist gering, vor allem bei niedrigeren Temperaturen. Daß diese Mode allerdings dann nicht wie zu erwarten eine kleinere Breite als die anderen Moden zeigt, weist auf eine besonders große anharmonische Kopplungskonstante hin.

Für höhere Temperaturen steigt die beobachtete Breite linear in der Temperatur, wie vom Bosefaktor vorgegeben.

## Hochfrequente dielektrische Konstante und effektive Ladung

Aus diesen Rechnungen erhält man schließlich auch in guter Übereinstimmung mit anderen Methoden die hochfrequente dielektrische Konstante und die effektive Ladung. In den volumenabhängigen Rechnungen zeigen diese Größen ein nichtlineares Verhalten für  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$ .

## Pockelskonstanten

Im Zusammenhang mit den volumenabhängigen Berechnungen, die ja eine Form von Verzerrung darstellen, wurden aus weiteren verschiedenen Verzerrungen und den daraus erhaltenen hochfrequenten dielektrischen Konstanten die Pockelskonstanten berechnet. Die ersten beiden Parameter  $p_{11}$  und  $p_{12}$  sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Nur bei der Berechnung des dritten Parameters  $p_{44}$  aus Verzerrung in  $[110]$ - und  $[111]$ -Richtung erhalten wir einen im Vergleich zu experimentellen Werten ca. doppelt so großen Wert.

## Volumenabhängige Dynamik in $\text{BaF}_2$

Ein Vergleich von dynamischen Eigenschaften bei verschiedenen Volumina zeigt ebenfalls wie bei  $\text{CaF}_2$  ein Absinken der Frequenzen mit steigendem Volumen. Hier wird allerdings zuerst der transversal akustische Zweig, der in der Dispersion leicht unterhalb

des longitudinal optischen  $X'_2$ -Zweiges liegt, am Zonenrand kritisch weich, bei größeren Volumina schließlich auch die transversal akustische in der Zonenmitte und die transversal optische Mode. Aber beiden Systemen scheint die Instabilität der untersten Moden am Zonenrand bei größerer Volumenausdehnung gemeinsam. Experimentelle Beobachtungen hierzu sind nicht vorhanden.

Die Grüneisenparameter ergeben ein ähnliches Bild wie in  $\text{CaF}_2$ . Ebenfalls weist auch hier die  $\Delta_2$ -Mode am Zonenrand ( $X'_2$ ) den höchsten Grüneisenparameter auf. Die Parameter überspannen in beiden Substanzen einen ähnlichen Wertebereich, aber z.B. besitzen die Kurven in  $\text{CaF}_2$  nahe den Zonengrenzen eine stärkere Krümmung.

### Grundzustandseigenschaften für $\text{LaF}_3$

$\text{LaF}_3$  neigt zur Verzwillingung mit z.B. der  $c$ -Achse als Zwillingsachse und zwei Domänen. Jede dieser Domänen kristallisiert in  $P\bar{3}c1$ -Symmetrie. Mißachtet man diese Tatsache, erhält man im Experiment die geringer symmetrische Struktur  $P6_3cm$ , die keine Inversionssymmetrie mehr besitzt.

Da die Positionen der Fluor-Ionen experimentell schwieriger zu bestimmen sind, wurde eine höhersymmetrische achtatomige Struktur auch schon experimentell bestimmt. Eine Rechnung für diese dreimal kleinere Elementarzelle mit Pseudopotential- und *All-electron*-Methode zeigt sehr gute Übereinstimmung miteinander und mit experimentellen Werten.

Zusätzlich zu der  $P\bar{3}c1$ - und  $P6_3cm$ -Symmetrie wurde versucht, eine weitere, in dem System  $\text{YH}_3$  gefundene Struktur zu konvergieren. Das Problem war die aufgrund der geringen Symmetrie und der sehr flachen Energiefläche sehr lange Rechenzeit, was eine vollständige Relaxation nicht möglich machte. Dennoch stimmen die relaxierten Parameter gut mit den experimentellen der jeweiligen Struktur überein. Aus theoretischer Sicht ist die energetisch begünstigte Struktur weniger klar: Die berechneten Grundzustandsenergien der  $P\bar{3}c1$ - und  $P6_3cm$ -Struktur unterscheiden sich nicht. Dies wurde durch Berechnung mit einem weiteren Programm (PWSCF) bestätigt.

### Dynamische Eigenschaften

Auch in der Dynamik wurde zuerst die einfachere, achtatomige Struktur betrachtet. Da in  $\text{LaF}_3$  ein Vergleich aller Frequenzen nur am  $\Gamma$ -Punkt mit Infrarot- und Raman Daten möglich ist, wurden die berechneten  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen zugeordnet. Bis auf wenige Ausnahmen zeigen die Frequenzen gute Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen der intensivsten Banden. Desweiteren zeigt sich in der berechneten Dispersion

eine Instabilität in  $[\xi\xi0]$ -Richtung bei  $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}0]$ , was, wie zu erwarten, auf eine dreifache Vergrößerung der Zelle hindeutet.

Für die 24-atomige Struktur wurde die Dispersion sowohl für die  $P\bar{3}c1$ - als auch die  $P6_3cm$ -Symmetrie jeweils ausgehend von den experimentell bestimmten Atompositionen berechnet. Eine Instabilität der  $P\bar{3}c1$ -Struktur, die hier wieder bei  $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}0]$  auftaucht, könnte in der Wahl der Parameter begründet sein. Auch in der  $P6_3cm$ -Symmetrie zeigt sich eine Instabilität in der  $[\xi\xi0]$ -Richtung.

In der  $P\bar{3}c1$ -Struktur wurden den berechneten  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen wieder Raman- und Infrarotaktivität zugeordnet. Ein Vergleich mit experimentellen Raman- und Infrarotmoden sowie den Frequenzen der achtatomigen Struktur zeigt gute Übereinstimmung. Eine Berechnung der  $\Gamma$ -Punkts-Frequenzen der  $P6_3$ -Struktur ergibt imaginäre Frequenzen, so daß diese Symmetrie ausgeschlossen werden kann.

### Hochfrequente dielektrische Konstante

Die Werte der hochfrequenten dielektrischen Konstanten werden, wie in den anderen Fällen auch, überschätzt, zeigen aber richtig eine Anisotropie.

### Temperaturabhängige Neutronenstreuungen

Aus der Justierung der Probe bei verschiedenen Temperaturen zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der Gitterkonstanten mit der Temperatur. Das Verhältnis  $c/a$  weist ab ca. 800 K ein Plateau auf.

Wir haben vier gut isolierte Zweige in  $[001]$ -Richtung, in der sich die höchste Entartung zeigt, bei verschiedenen Temperaturen (11 K bis 973 K) vermessen. Wie zu erwarten sinken alle Frequenzen mit steigender Temperatur leicht nach unten, nur ein fast dispersionsloser, longitudinal optischer Zweig steigt stark mit der Frequenz und verbreitert stark, während z.B. der TO-Zweig bei ähnlicher Frequenz keine Änderung der Linienbreite bis zu hohen Temperaturen zeigt. Anders als in  $\text{CaF}_2$ , wo alle Moden mit der Temperatur breit werden, trifft dies in  $\text{LaF}_3$  also nur für einen Teil der Moden zu und damit ist das allgemeine Verhalten der Moden mit steigender Temperatur viel komplizierter als in  $\text{CaF}_2$ , wo alle Frequenzen absinken.

In experimentellen Messungen des statischen Strukturfaktors zeigt sich eine Bande, die mit steigender Temperatur verschwindet.

Im Vergleich zu  $\text{CaF}_2$ , wo die Suszeptibilitäten kontinuierlich mit der Temperatur abnehmen, kann dies in  $\text{LaF}_3$  erst ab ca. 773 K beobachtet werden. Trotz des nicht eindeutigen Verhalten einzelner Moden mit der Temperatur zeigt die gemessenen Zu-

standsdichte, ähnlich wie in  $\text{CaF}_2$ , ein allgemeines Weichwerden mit der Temperatur. Berechnete Zweiphononen-Zustandsdichten zeigen aufgrund der Vielzahl der Dispersionszweige für verschiedene Punkte im reziproken Raum kaum einen Unterschied.

## Ausblick

Abschließend läßt sich bemerken, daß die Dichtefunktionaltheorie mit verschiedenen Pseudopotentialmethoden statische und dynamische Eigenschaften von Ionenkristallen im Vergleich zum Experiment oder *Frozen-phonon*-Methode sehr gut reproduzieren kann. Auch wenn die anharmonische Theorie noch nicht so weit entwickelt ist, kann mit der verlässlichen Berechnung des anharmonischen Prozesses der thermischen Ausdehnung eine fundierte Ausgangsbasis für weitere Verbesserungen gegeben werden.

Abweichungen von einer linearen Abhängigkeit der quadrierten Modenfrequenzen von der Temperatur in  $\text{CaF}_2$  könnten nur mit Prozessen höherer Ordnung erklärt werden. Zukünftige Arbeiten werden sich auch *Ab-initio*-Rechnungen der anharmonischen Kopplungsparameter zuwenden müssen, da die hier verwendete Näherung für die Breite nicht zur Beschreibung aller Moden genügt und auch in der Symmetrie begründete Auswahlregeln für Zerfälle so nicht berücksichtigt werden. Die in den volumenabhängigen Berechnungen gefundene Verdopplung der Einheitszelle wird experimentell erst bestätigt oder aber ihre Bedeutung für eventuelle Defektbildung geklärt werden müssen. Auch wäre die bisher wenig untersuchte Temperaturabhängigkeit der Moden in anderen Fluoriden interessant.

In  $\text{LaF}_3$  zeigt sich deutlich die Schwierigkeit, Phononen bei höheren Frequenzen zu messen. Nicht nur die Vielzahl der Zweige, sondern auch die Zweiphononen-Zustandsdichte bei hohen Frequenzen wird dieses Vorhaben erschweren. Mit einer Berechnung der Oszillatorstärken könnte man außerdem die theoretischen Intensitäten der Infrarotfrequenzen berechnen und so zu experimentell gemessenen besser zuordnen. Die Temperaturabhängigkeit dieses Systems ist größtenteils noch ungeklärt. Bei unseren Phononmessungen haben sich außerdem Indizien für eine (unverzwilligte) trigonale Struktur ergeben, im Widerspruch zu Diffraktionsmessungen, die eine verzwilligte Struktur ergeben. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig. Natürlich wären hier begleitend zuverlässige Rechnungen wünschenswert, die momentan aber noch an die Grenzen der vorhandenen Rechnerkapazitäten stoßen.

Vor allem die einfachen Fluoritsysteme haben sich aus experimenteller und theoretischer Sicht als hervorragend zum Studium von Anharmonizitäten geeignet gezeigt. Aber auch das kompliziertere  $\text{LaF}_3$  wird eine Herausforderung für zukünftige Untersuchungen sein.

## Anhang A

# Atompositionen der $\text{LaF}_3$ -Struktur

Tabelle A.1 zeigt eine Auswahl experimentell bestimmter Atompositionen von  $\text{LaF}_3$  in verschiedenen Raumgruppen unterschiedlicher Autoren und Meßtechniken.

Auf eine Aufführung aller oder neuerer Arbeiten wurde verzichtet, da sich diese in den Atompositionen von den hier dargestellten nur in geringfügigen Abweichungen unterscheiden. Die Unsicherheit der angegebenen Parameter ist jeweils die letzte angegebene Stelle.

Die älteren Arbeiten von Oftedal und Schlyter [Ofte 29, Ofte 31, Schl 52] verwendeten alle Röntgenstreumethoden, kamen aber zu einer nicht korrekten Raumgruppe. Gregson et al. [Greg 83] untersuchte einen Einkristall mit Neutronstreuung und erhielt die Raumgruppe  $P6_3cm$ . Die restlichen hier aufgeführten Arbeiten (zweiter Teil der Tabelle A.1) führten zur Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ , wobei Mansmann [Mans 65] und Zalkin et al. [Zalk 66] Röntgenstreuung am Einkristall unternahmen, Cheetham et al. [Chee 76] Neutrontdiffraktion an Pulverproben. Zalkin et al. [Zalk 85] werteten die Neutronenstreudaten von Gregson et al. [Greg 83] unter Berücksichtigung von Verzwillingung neu aus. Maximov et al. [Maxi 85] verwendeten sowohl Neutron- als auch Röntgendiffraktion am Einkristall. Alle Arbeiten wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Tabelle A.1:  $\text{LaF}_3$ : Experimentell bestimmte Atompositionen in verschiedenen Raumgruppen.  
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

P6 <sub>3</sub> 22 (Nr.182)					
[Ofte 29]	6 La in (g):	12 F1 in (i):	4 F2 in (f):	2 F3 in (b):	
	$uu0, \dots,$	$xyz, \dots,$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}u, \dots,$	$00\frac{1}{4}, \dots$	
	$u = \frac{1}{3}$	$x = 0.38,$	$u = \frac{1}{12}$		
		$y = 0.046,$			
		$z = 0.16$			
P6 <sub>3</sub> /mcm (Nr.193)					
[Ofte 31]	6 La in (g):	12 F1 in (k):	4 F2 in (c):	2 F3 in (a)	
	$x0\frac{1}{4}, \dots,$	$x0z, \dots,$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}, \dots$	$00\frac{1}{4}, \dots$	
	$x = \frac{2}{3}$	$x = \frac{1}{3},$			
		$z = 0.075$			
P6 <sub>3</sub> /mmc (Nr.194)					
[Schl 52]	2 La in (c):	4 F1 in (f):	2 F2 in (b):		
	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}, \dots$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$	$00\frac{1}{4}, \dots$		
		$z \approx 0.57$			
P6 <sub>3</sub> cm (Nr.185)					
[Greg 83]	6 La in (c):	6 F3 in (c):	6 F4 in (c):	4 F2 in (b):	2 F1 in (a):
	$x0\frac{1}{4}, \dots,$	$x0z, \dots,$	$x0z, \dots,$	$\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$	$00z, \dots,$
	$x = 0.6742$	$x = 0.2857,$	$x = 0.3724,$	$z = 0.2187$	$z = 0.3209$
		$z = 0.081$	$z = 0.4185$		

---

P $\overline{3}$ c1 (Nr.165)				
[Mans 65]	6 La in (f): $x0\frac{1}{4}, \dots,$ $x = 0.6587$	12 F1 in (g): $xyz, \dots,$ $x = 0.3758,$ $y = 0.0623,$ $z = 0.0813$	4 F2 in (d): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$ $z = 0.1825$	2 F3 in (a): $00\frac{1}{4}, \dots$
[Zalk 66]	6 La in (f): $x0\frac{1}{4}, \dots,$ $x = 0.34$	12 F1 in (g): $xyz, \dots,$ $x = 0.312,$ $y = -0.055,$ $z = 0.581$	4 F2 in (d): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$ $z = 0.313$	2 F3 in (a): $00\frac{1}{4}, \dots$
[Chee 76]	6 La in (f): $x0\frac{1}{4}, \dots,$ $x = 0.6609$	12 F1 in (g): $xyz, \dots,$ $x = 0.3667,$ $y = 0.054,$ $z = 0.0824$	4 F2 in (d): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$ $z = 0.1855$	2 F3 in (a): $00\frac{1}{4}, \dots$
[Zalk 85]	6 La in (f): $x0\frac{1}{4}, \dots,$ $x = 0.6598$	12 F1 in (g): $xyz, \dots,$ $x = 0.3659,$ $y = 0.0536,$ $z = 0.0813$	4 F2 in (d): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$ $z = 0.1859$	2 F3 in (a): $00\frac{1}{4}, \dots,$
[Maxi 85]	6 La in (f): $x0\frac{1}{4}, \dots,$ $x = 0.66018$	12 F1 in (g): $xyz, \dots,$ $x = 0.3659,$ $y = 0.0537,$ $z = 0.0814$	4 F2 in (d): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \dots,$ $z = 0.1867$	2 F3 in (a): $00\frac{1}{4}, \dots,$

---



---





# Literaturverzeichnis

- [Afan 72] M. L. Afanasiev, S. P. Habuda, A. G. Lundin, *The symmetry and basic structures of  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  and  $\text{NdF}_3$* , Acta Cryst. B **28**, 2903 (1972).
- [Akai 99] K. Akai, M. Matsuura, *Electronic structure of metal  $\text{CoSi}_2$ /insulator  $\text{CaF}_2$  superlattice*, Phys. Rev. B **60**, Nr. 8, 5561 (1999).
- [Albe 77a] J. P. Albert, C. Jouanin, C. Gout, *Electronic band structure of fluorite*, Phys. Rev. B **16**, Nr. 2, 925 (1977).
- [Albe 77b] J. P. Albert, C. Jouanin, C. Gout, *Electronic energy bands in the fluorite structure:  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CdF}_2$* , Phys. Rev. B **16**, Nr. 2, 4619 (1977).
- [Ande 68a] L. O. Andersson, G. Johansson, *Addendum to the paper 'A nuclear magnetic resonance investigation of the crystal structure of  $\text{LaF}_3$ ' by L. O. Andersson and W. G. Proctor*, Z. Kristallogr. **127**, 386 (1968).
- [Ande 68b] L. O. Andersson, W. G. Proctor, *A nuclear magnetic resonance investigation of the crystal structure of  $\text{LaF}_3$* , Z. Kristallogr. **127**, 366 (1968).
- [Angh 97] C. A. I. Anghel, J. D. Comins, *Brillouin and raman scattering measurements on superionic  $\text{LaF}_3$  and  $\text{LaF}_3 (\text{BaF}_2)$* , Mat. Sci. Forum **239**, 413 (1997).
- [Balk 83] M. Balkanski, R. F. Wallis, E. Haro, *Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon*, Phys. Rev. B **28**, Nr. 4, 1928 (1983).
- [Baro 01] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Rev. Mod. Phys. **73**, Nr. 2, 515 (2001).

- [Bart 90] J. Barth, R. L. Johnson, M. Cardona, D. Fuchs, A. M. Bradshaw, *Dielectric function of  $\text{CaF}_2$  between 10 and 35 eV*, Phys. Rev. B **41**, Nr. 5, 3291 (1990).
- [Baum 67] R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *Lattice vibrations and structure of rare-earth fluorides*, Phys. Rev. **161**, Nr. 3, 842 (1967).
- [Baum 81] R. Baumgartner, M. Engelhardt, K. F. Renk, *Spontaneous decay of high-frequency acoustic phonons in  $\text{CaF}_2$* , Phys. Rev. Lett. **47**, Nr. 9, 1403 (1981).
- [Belz 94] A. Belzner, H. Schulz, G. Heger, *The thermal vibrations and the fluorine ionic conductivity in  $\text{LaF}_3$* , Z. Krist. **209**, 239 (1994).
- [Bilbao C 04] (2004), <http://www.cryst.ehu.es>.
- [Bilz 84] H. Bilz, D. Strauch, R. K. Wehner, *Handbuch der Physik - Encyclopedia of physics*, Bd. 25/2d, Springer, Berlin etc., 1984.
- [Blah 90] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*, Comp. Phys. Comm. **59**, 399 (1990), <http://www.wien2k.at>.
- [Bloc 02] P. Blöchl, C. J. Först, J. Schimpl, *The projector augmented wave method: Ab-initio molecular dynamics with full wave functions*, (2002), <http://www.arxiv.org/abs/cond-mat/0201015>.
- [Bloc 94] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50**, Nr. 24, 17953 (1994).
- [Bort 99] M. Bortz,  *$\text{LaF}_3$  as an example of superionic conductors*, Tech. Rep., Institut Laue Langevin, (1999), Internal ILL Report ILL99 BO O5T.
- [Boyc 79] J. B. Boyce, B. A. Huberman, *Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics*, Phys. Rep. **51**, Nr. 1, 189 (1979).
- [Boye 80] L. L. Boyer, *Nature of melting and superionicity in alkali and alkaline-earth halides*, Phys. Rev. Lett. **45**, Nr. 23, 1858 (1980).
- [Boye 81] L. L. Boyer, *Origin of superionicity in the alkaline-earth halides*, Sol. State Ion. **5**, 581 (1981).

- [Casp 64] H. H. Caspers, R. A. Buchanan, H. R. Marlin, *Lattice vibrations of  $\text{LaF}_3$* , J. Chem. Phys. **41**, Nr. 1, 94 (1964).
- [Catl 78] C. R. A. Catlow, J. D. Comins, F. A. Germano, R. T. Harley, W. Hayes, *Brillouin scattering and theoretical studies of high-temperature disorder in fluorite crystals*, J. Phys. C: Sol. State Phys. **11**, 3197 (1978).
- [Catt 91] M. Catti, R. Dovesi, A. Pavese, V. R. Saunders, *Elastic constants and electronic structure of fluorite ( $\text{CaF}_2$ ): An ab initio Hartree-Fock study*, Phys. Condens. Matter **3**, 4151 (1991).
- [Cerd 79] F. Cerdeira, V. Lemos, R. S. Katiyar, *Stress dependence of the zone-center optical phonons of  $\text{LaF}_3$* , Phys. Rev. B **19**, Nr. 10, 5413 (1979).
- [Chee 76] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, H. Fuess, A. F. Wright, *A powder neutron diffraction study of Lanthanum and Cerium trifluorides*, Acta Cryst. B **32**, 94 (1976).
- [Chin 95] W. Y. Ching, F. Gan, Y. N. Xu, M. Z. Huang, *Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators*, Phys. Rev. B **52**, Nr. 3, 1596 (1995).
- [Coop 67] M. J. Cooper, R. Nathans, *The resolution function in neutron diffraction I. The resolution function of a neutron diffractometer and its application to phonon measurements*, Acta Cryst. **23**, 357 (1967).
- [Crys 04] Crystran, (2004), <http://www.crystran.co.uk/baf2data.htm>.
- [Dahl 84] M. Dahl, G. Schaack, *Tysonite structure and crystal-field analysis of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion in  $\text{PrF}_3$* , Z. Phys. B Cond. Mat **56**, 279 (1984).
- [Debe 00] A. Debernardi, *Anharmonic effects in the phonons of III-V semiconductors: First principles calculations*, Sol. State Comm. **113**, 1 (2000).
- [Debe 95] A. Debernardi, S. Baroni, E. Molinari, *Anharmonic phonon lifetimes in semiconductors from density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1819 (1995).
- [Debe 98] A. Debernardi, *Phonon linewidth in III-V semiconductors from density-functional perturbation theory*, Phys. Rev. B **57**, 12847 (1998).

- [Debe 99a] A. Debernardi, M. Cardona, *First principles calculation of the real part of phonon self energy in compound semiconductors*, Physica B **263-264**, 687 (1999).
- [Debe 99b] A. Debernardi, C. Ulrich, K. Syassen, M. Cardona, *Raman linewidths of optical phonons in 3C-SiC under pressure: First-principles calculations and experimental results*, Phys. Rev. B **59**, 6774 (1999).
- [Dein 02] G. Deinzer, *Nichtlinearitäten in Halbleitern: Eine erste ab initio Studie*, Dissertation, Universität Regensburg, 2002.
- [Dein 03] G. Deinzer, G. Birner, D. Strauch, *Ab initio calculation of the linewidth of various phonon modes in germanium and silicon*, Phys. Rev. B **67**, 144304 (2003).
- [Derr 75] C. E. Derrington, A. Lindner, M. O’Keeffe, *Ionic conductivity of some Alkali earth Halides*, J. Sol. State Chem. **15**, 171 (1975).
- [Dian 02] A.-J. Dianoux, G. Lander, hrsg. von, *Neutron Data Booklet*, Institut Laue-Langevin, 2002.
- [Dixo 83] G. S. Dixon, R. M. Nicklow, *Low frequency lattice vibrations of LaF<sub>3</sub> by neutron scattering*, Sol. State Comm. **47**, Nr. 11, 877 (1983).
- [Dutt 85a] N. Dutt, G. G. Agrawal, J. Shanker, *Volume dependence of dielectric properties of some fluorite-structure crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **131**, 505 (1985).
- [Dutt 85b] N. Dutt, O. P. Sharma, J. Shanker, *Analysis of photoelastic behaviour of fluorite-structure crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **127**, 67 (1985).
- [Dutt 86] N. Dutt, A. J. Kaur, J. Shanker, *Effective potentials and crystalline state properties of some fluorite-structure crystals*, Phys. Stat. Sol. B **137**, 459 (1986).
- [Elco 70] M. M. Elcombe, A. W. Pryor, *The lattice dynamics of calcium flouride*, Sol. State Phys. **3**, 492 (1970).
- [Elli 78] R. J. Elliott, W. Hayes, W. G. Kleppmann, A. J. Rushworth, J. F. Ryan, *Experimental and theoretical studies of effects of anharmonicity and high-temperature disorder on Raman scattering in fluorite crystals*, Proc. R. Soc. Lond. A **360**, 317 (1978).

- [Fara 39] M. Faraday, *Experimental researches in electricity*, Bd. 1, London, 1839.
- [Ferr 71] J. R. Ferraro, H. Horan, A. Quattrochi, *Pressure dependence of the infrared-active optical phonon modes in alkaline-earth fluorides*, J. Chem. Phys. **55**, Nr. 2, 664 (1971).
- [Feyn 39] R. P. Feynman, *Forces in molecules*, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [Gan 92] F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W. Y. Ching, J. G. Harrison, *Optical properties of a  $\text{CaF}_2$  crystal*, Phys. Rev. B **45**, Nr. 15, 8248 (1992).
- [Gani 75] V. A. Ganin, M. G. Karin, V. K. Sidorin, K. K. Sidorin, N. V. Starostin, G. P. Startsev, M. P. Shepilov, *Optical constants and energy-band structure of fluorite-type crystals*, Sov. Phys. Sol. State **16**, Nr. 12, 2313 (1975).
- [Geld 03] P. van Gelderen, P. J. Kelly, G. Brocks, *Structural and dynamical properties of  $\text{YH}_3$* , Phys. Rev. B **68**, Nr. 9, 94302 (2003).
- [Gila 75] G. Gilat, N. R. Bharatiya, *Tetrahedron method of zone integration: Inclusion of matrix elements*, Phys. Rev. B **12**, Nr. 8, 3479 (1975).
- [Gill 86] M. J. Gillan, *Collective dynamics in super-ionic  $\text{CaF}_2$ : I. Simulation compared with neutron-scattering experiment*, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 3391 (1986).
- [Gonz 89] X. Gonze, J.-P. Vigneron, *Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids*, Phys. Rev. B **39**, Nr. 18, 13120 (1989).
- [Gonz 97] X. Gonze, *First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm*, Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997), Der ABINIT-Code ist ein gemeinsames Projekt der Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated und anderen Mitwirkenden (URL <http://www.abinit.org>). Aktuell haben vier andere Institute signifikant zu den ABINIT Leistungen beigetragen: die Université de Liège, das Commissariat à l’Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp., die Ecole Polytechnique Palaiseau.

- [Govi 80] R. Govindarajan, T. M. Haridasan, J. Govindarajan, *Mode gammas and thermal expansion of  $\text{CaF}_2$* , Phys. Stat. Sol. B **101**, 775 (1980).
- [Greg 83] D. Gregson, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. H. Lander, A. N. Cormack, B. E. F. Fender, *The structure of  $\text{LaF}_3$  - A single crystal neutron diffraction study at room temperature*, Acta Cryst. B **39**, 687 (1983).
- [Grei 78] O. Greis, D. J. M. Bevan, *Electron diffraction from  $\text{LaF}_3$  single crystals*, J. Sol. State Chem. **24**, 113 (1978).
- [Hart 98] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn*, Phys. Rev. B **58**, Nr. 7, 3641 (1998).
- [Hass 59] G. Hass, J. B. Ramsey, R. Thun, *Optical properties of various evaporated rare earth oxides and fluorides*, J. Opt. Soc. Am. **49**, Nr. 3, 116 (1959).
- [Heat 80] R. A. Heaton, C. C. Lin, *Electronic energy-band structure of the calcium fluoride crystal*, Phys. Rev. B **22**, Nr. 8, 3629 (1980).
- [Henr 69] N. F. M. Henry, K. Lonsdale, hrsg. von, *International tables for X-ray crystallography*, Bd. 1, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- [Hohe 64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, Nr. 3B, 864 (1964).
- [Holz 97] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, Y. Zeng, *Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids*, Phys. Rev. B **55**, Nr. 4, 2005 (1997).
- [Hurr 70] J. P. Hurrell, V. J. Minkiewicz, *The crystal dynamics of Barium fluoride*, Sol. State Comm. **8**, 463 (1970).
- [Igel 82] J. R. Igel, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, A. V. Chadwick, C. G. Andeen, V. E. Bean, *Electrical properties of the fast-ion conductor lanthanum fluoride*, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 7215 (1982).

- [Jasp 66] J. R. Jasperse, A. Kahan, J. N. Plendl, S. S. Mitra, *Temperature dependence of infrared dispersion in ionic crystals LiF and MgO*, Phys. Rev. **146**, 526 (1966).
- [Jian 03] H. Jiang, R. Pandey, C. Darrigan, M. Rérat, *First-principles study of structural, electronic and optical properties of BaF<sub>2</sub> in its cubic, orthorhombic and hexagonal phases*, J. Phys.: Cond. Mat **15**, 709 (2003).
- [Kais 62] W. Kaiser, W. G. Spitzer, R. H. Kaiser, L. E. Howarth, *Infrared properties of CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub>*, Phys. Rev. **127**, Nr. 6, 1950 (1962).
- [Kanc 03] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Rajagopalan, *Pressure induced structural phase transitions and metallization of BaF<sub>2</sub>*, J. Alloys and Comp. **359**, 66 (2003).
- [Kess 74] J. K. Kessler, E. Monberg, M. Nicol, *Studies of fluorite and related divalent fluoride systems at high pressure by Raman spectroscopy*, J. Chem. Phys. **60**, 5057 (1974).
- [Kirk 98] S. M. Kirkpatrick, H.-S. Yang, W. M. Dennis, *Picosecond acoustic phonon dynamics in LaF<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>*, Phys. Rev. B **58**, Nr. 9, 5417 (1998).
- [Kitt 88] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg, München, Wien, 1988, 7. Auflage.
- [Klei 82] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Efficacious form for model pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. **48**, Nr. 20, 1425 (1982).
- [Kohn 65] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, Nr. 4A, 1133 (1965).
- [Kond 88] I. P. Kondratyuk, A. A. Loshmanov, L. A. Muradyan, B. A. Maksimov, M. I. Sirota, E. A. Krivandina, B. P. Sobolev, *Neutron diffraction study on NdF<sub>3</sub>*, Sov. Phys. Cryst. **33**, 57 (1988).
- [Kour 89] G. A. Kourouklis, E. Anastassakis, *Pressure-induced phase transitions and anharmonicity study of alkaline-earth fluorides*, Phys. Stat. Sol. B **152**, 89 (1989).
- [Kres 94] G. Kresse, J. Hafner, *Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements*, J. Phys. Cond. Mat. **6**, 8245 (1994).

- [Kres 96] G. Kresse, J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996), <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.
- [Kres 99] G. Kresse, J. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method*, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [Kris 72] N. Krishnamurthy, V. Soots, *Second-order Raman spectra of fluorites. I. Critical point analysis*, Can. J. Phys. **50**, 849 (1972).
- [Kuhn 72] D. Kuhner, M. Wagner, *Lattice dynamics from vibronic spectra: Examination of a generalized shell model for  $\text{SrF}_2$  and  $\text{BaF}_2$* , Z. Phys. A Atoms and Nuclei **256**, Nr. 1, 22 (1972).
- [Kuzn 03] A. Y. Kuznetsov, A. B. Sobolev, A. N. Varaksin, J. Andriessen, C. W. E. van Eijk, *First-principles calculations of the electronic and spatial structures of the  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  system within the supercell model*, Phys. Sol. State **45**, Nr. 5, 838 (2003).
- [Laih 83] R. Laiho, M. Lakkisto, T. Levola, *Brillouin scattering investigations of the elastic properties of  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  and  $\text{NdF}_3$* , Phil. Mag. A **47**, Nr. 2, 235 (1983).
- [Lang 99] G. Lang, K. Karch, M. Schmitt, P. Pavone, A. P. Mayer, R. K. Wehner, D. Strauch, *Anharmonic line shift and linewidth of the Raman mode in covalent semiconductors*, Phys. Rev. B **59**, Nr. 9, 6182 (1999).
- [Lehm 72] G. Lehmann, M. Taut, *On the numerical calculation of the density of states and related properties*, Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 469 (1972).
- [Letz 04] M. Letz, *Calciumfluorid für die UV-Lithographie*, Physik Journal **3**, Nr. 2, 43 Februar 2004.
- [Levi 03] Z. H. Levine, J. H. Burnett, E. L. Shirley, *Photoelastic and elastic properties of the fluorite structure materials,  $\text{LiF}$ , and  $\text{Si}$* , Phys. Rev. B **68**, 155120 (2003).
- [Liar 85] E. Liarokapis, E. Anastassakis, G. A. Kourouklis, *Raman study of phonon anharmonicity in  $\text{LaF}_3$* , Phys. Rev. B **32**, Nr. 12, 8346 (1985).



- [Line 90] M. E. Lines, *Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. I. Linear response*, Phys. Rev. B **41**, 3372 (1990).
- [Lown 69] R. P. Lowndes, J. F. Parrish, C. H. Perry, *Optical phonons and symmetry of tysonite lanthanide fluorides*, Phys. Rev. **182**, Nr. 3, 913 (1969).
- [Lown 71] R. P. Lowndes, *Anharmonicity in the alkaline earth fluorides*, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 3083 (1971).
- [Ludw 70] W. Ludwig, *Festkörperphysik I*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt, 1970.
- [Lyon 78] W. G. Lyon, D. W. Osborne, H. E. Flotow, F. Grandjean, W. N. Hubbard, G. K. Johnson, *Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. I. The heat capacity of lanthanum trifluoride,  $\text{LaF}_3$  from 5 to 350° K and enthalpies from 298 to 1477° K*, J. Chem. Phys. **69**, Nr. 1, 167 (1978).
- [Made 72] O. Madelung, *Festkörpertheorie II*, Springer Verlag Berlin, 1972.
- [Maks 85] B. A. Maksimov, M. I. Sirota, R. V. Galiulin, B. P. Sobolev, *The crystal structure of  $\text{PrF}_3$ , and the twinning and symmetry of tysonite-like structures*, Sov. Phys. Cryst. **30**, 164 (1985).
- [Mans 64] M. Mansmann, *Zur Kristallstruktur von Lanthantrifluorid*, Z. Anorg. Allg. Chem. **331**, 98 (1964).
- [Mans 65] M. Mansmann, *Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid*, Z. Kristallogr. **122**, 375 (1965).
- [Mara 62] A. A. Maradudin, A. E. Fein, *Scattering of neutrons by an anharmonic crystal*, Phys. Rev. **128**, Nr. 6, 2589 (1962).
- [Mara 71] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation, Solid State Phys.: Advances in research and application*, Academic Press, 2<sup>nd</sup> Ed., 1971.
- [Maxi 85] B. Maximov, H. Schulz, *Space group, crystal structure and twinning of Lanthanum trifluoride*, Acta Cryst. B **41**, 88 (1985).

- [Mead 77] D. G. Mead, G. R. Wilkinson, *The temperature dependence of the Raman spectra of some alkali earth crystals with the fluorite structure*, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 1063 (1977).
- [Melt 83] R. S. Meltzer, J. E. Rives, G. S. Dixon, *Anharmonic lifetime of low-frequency optical phonons in  $\text{LaF}_3$  with the use of monoenergetic generation and detection*, Phys. Rev. B **28**, Nr. 8, 4786 (1983).
- [Mera 03] M. Mérawa, M. Llunell, R. Orlando, M. Gelize-Duvignau, R. Dovesi, *Structural, electronic and elastic properties of some fluoride crystals: An ab initio study*, Chem. Phys. Lett. **368**, 7 (2003).
- [Mitr] S. S. Mitra, *unpublizierte Daten*, zitiert in Ref. [Ferr 71].
- [Monk 76] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integration*, Phys. Rev. B **13**, Nr. 12, 5188 (1976).
- [Moon 66] J. B. Mooney, *Some properties of single crystal lanthanum trifluoride*, Infrared Phys. **6**, 153 (1966).
- [Mull 99] H. Müller-Bunz, T. Schleid,  *$\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ : Das erste Fluoridsilicat aus dem ternären System  $\text{LaF}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$* , Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1377 (1999).
- [Nage 73] L. E. Nagel, M. O'Keeffe, *Highly-conducting fluorides related to fluorite and tysonite*, In: W. van Gool, hrsg. von, *Fast ion transport in solids*, 165, Elsevier North Holland, (1973).
- [Nayl 45] B. F. Naylor, *Heat contents at high temperatures of magnesium and calcium fluorides*, J. Am. Chem. Soc. **67**, 150 (1945).
- [Nye 69] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1969.
- [Ober 80] J. Oberschmidt, D. Lazarus, *Ionic conductivity, activation volumes, and frequency-dependent conductivity in crystals with the fluorite structure*, Phys. Rev. B **21**, Nr. 12, 5823 (1980).
- [Ofte 29] I. Oftedal, *Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden*, Z. physikal. Chem. Abt. B **5**, Nr. 3/4, 272 (1929).

- [Ofte 31] I. Oftedal, *Zur Kristallstruktur von Tysonit (Ce, La, ...) F<sub>3</sub>*, Z. physikal. Chem. Abt. B **13**, 190 (1931).
- [OKee 73] M. O'Keeffe, *Ionic conductivity of Yttrium Fluoride and Lutetium Fluoride*, Science **180**, 1276 (1973).
- [Park 93] K.-H. Park, S.-J. Oh, *Electron-spectroscopy study of rare earth trihalides*, Phys. Rev. B **48**, Nr. 20, 14833 (1993).
- [Perd 92] J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**, Nr. 23, 13244 (1992).
- [Perd 96] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, Nr. 18, 3865 (1996).
- [PkFi 04] *PkFit*, (2004), <http://www.ill.fr/tas/pkfit/readme.html>.
- [Popo 75] M. Popovici, *On the resolution of slow-neutron spectrometers. IV. The triple-axis spectrometer resolution function, spatial effects included*, Acta Cryst. A **31**, 507 (1975).
- [Rang 66] C. de Rango, G. Tsoucaris, C. Zelwer, *Détermination de la structure du fluorure de lanthane LaF<sub>3</sub>*, C. R. Acad. Sc. Paris C **263**, 64 (1966).
- [Rast 68] H. E. Rast, H. H. Caspers, S. A. Miller, *Infrared dispersion and lattice vibrations of LaF<sub>3</sub>*, Phys. Rev. **171**, Nr. 3, 1051 (1968).
- [Rena 00] G. Renaudin, P. Fischer, K. Yvon, *Neodymium trihydride, NdH<sub>3</sub>, with tysonite type structure*, J. Alloys and Comp. **313**, L10 (2000).
- [Robe 86] R. B. Robertson, G. K. White, *Thermal expansion of fluorites at high temperatures*, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 7167 (1986).
- [Rubl 72] G. W. Rubloff, *Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals*, Phys. Rev. B **5**, Nr. 2, 662 (1972).
- [Rupp 72] R. Ruppin, *Grüneisen parameters of CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> from a lattice dynamical shell model*, J. Phys. Chem. Solids **33**, 83 (1972).
- [Sama 76] G. A. Samara, *Temperature and pressure dependence of the dielectric properties of PbF<sub>2</sub> and the alkaline-earth fluorides*, Phys. Rev. B **13**, Nr. 10, 4529 (1976).

- [Schl 52] K. Schlyter, *On the crystal structure of fluorides of the tysonite or  $\text{LaF}_3$  type*, Arkiv för Kemi **5**, Nr. 8, 73 (1952).
- [Schm 03a] K. Schmalzl, G. McIntyre, D. Strauch, *nicht veröffentlicht*, (2003).
- [Schm 03b] K. Schmalzl, D. Strauch, H. Schober, *Lattice-dynamical and ground-state properties of  $\text{CaF}_2$  studied by inelastic neutron scattering and density-functional methods*, Phys. Rev. B **68**, 144301 (2003).
- [Schm 04a] K. Schmalzl, G. Deinzer, M. Malorny, D. Strauch, *Density-functional calculation of structural properties in ionic and semiconductor crystals*, In: *High Performance Computing in Science and Engineering Munich 2004*, 319, Springer, Berlin Heidelberg New York, (2004), ISBN 3-540-44326-6.
- [Schm 04b] K. Schmalzl, H. Schober, D. Strauch, *Towards understanding the strongly anharmonic motion in  $\text{CaF}_2$* , In: G. Cicognani, C. Vettier, hrsg. von, *Annual Report 2003*, 104, Institut Laue-Langevin, 2004.
- [Sear 92] V. F. Sears, *Neutron scattering lengths and cross sections*, Neutron News **3**, Nr. 3, 26 (1992), <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [Shak 72] O. V. Shakin, M. F. Bryzhina, V. V. Lemanov, *Photoelastic constants of alkaline earth fluorides*, Sov. Phys. Sol. State **13**, Nr. 12, 3141 (1972).
- [Shan 83] J. Shanker, R. Sundaraj, *Dielectric and anharmonic behaviour of silver halides, thallous halides, alkaline earth fluorides, and lead fluoride crystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **115**, 67 (1983).
- [Shir 98] E. L. Shirley, *Many-body effects on bandwidths in ionic, noble gas, and molecular solids*, Phys. Rev. B **58**, Nr. 15, 9579 (1998).
- [Stan 96] S. V. Stankus, R. A. Khairulin, P. V. Tyagel'sky, *Thermal properties of rare earth fluorides in solid and liquid states*, High Temp. - High Press. **27/28**, 493 (1996).
- [Star 57] E. Staritzky, L. B. Asprey, *157. Lanthanum trifluoride,  $\text{LaF}_3$  158. Neodymium trifluoride,  $\text{NdF}_3$* , Anal. Chem. **29**, 856 (1957).
- [Star 81] N. V. Starostin, M. P. Shepilov, A. B. Alekseev, *Energy structure of the alkaline-earth fluorides*, Phys. Stat. Sol. (b) **103**, 717 (1981).

- [Step 69] G. Stephan, Y. L. Calvez, J. C. Lemonier, S. Robin, *Properties optiques et spectre électronique du  $MgF_2$  et du  $CaF_2$  de 10 à 48 eV*, J. Phys. Chem. Solids **30**, Nr. 3, 601 (1969).
- [Stra 04] D. Strauch, *Vorlesungsskriptum zur Festkörpertheorie*, (2004).
- [Stre 73] W. H. Strehlow, E. L. Cook, *Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators*, J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 163 (1973).
- [Toul 77] A. S. Touloukian, R. E. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. R. Lee, *Thermal expansion - nonmetallic solids (thermophysical properties of matter)*, Bd. 13, IFI/Plenum, New York, Washington, 1977.
- [Tuck] J. W. Tucker, J. N. Bradford, R. C. Eckardt, NRL Memorandum Report No. 1604.
- [Unisoft 92] (1992), (mit Aktualisierungen), <http://www.uni-pc.gwdg.de/eckold/>.
- [Vand 90] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41**, Nr. 11, 7892 (1990).
- [Veer 70] K. Veerabhadra, T. S. Narasimhamurthy, *Photoelastic constants of  $CaF_2$  and  $BaF_2$* , J. Phys. Chem. Solids **31**, 876 (1970).
- [Vers 03] M. Verstraete, X. Gonze, *First principles calculation of the vibrational properties of  $CaF_2$* , Phys. Rev. B **68**, Nr. 19, 195123 (2003).
- [Whit 80] G. K. White, *Thermal expansion at low temperatures of the alkaline earth fluorides and  $PbF_2$* , J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 4905 (1980).
- [Wiem 90] H.-D. Wiemhöfer, S. Harke, U. Vohrer, *Electronic properties and gas interactions of  $LaF_3$  and  $ZrO_2$* , Sol. State Ionics **40/41**, 433 (1990).
- [Wink 03] B. Winkler, K. Knorr, V. Milman, *Prediction of the structure of  $LaF_3$  at high pressures*, J. Alloys and Comp. **349**, 111 (2003).
- [Wong 67] C. Wong, D. E. Schuele, *The pressure derivatives of the elastic constants of  $CaF_2$* , J. Phys. Chem. Solids **28**, 1225 (1967).
- [Wyck 63] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Bd. 1, Wiley, New York etc., 2 Ed., 1963.

- [YellowBo 03a] (2003), <http://www.ill.fr/YellowBook/IN1/>.
- [YellowBo 03b] (2003), <http://www.ill.fr/YellowBook/IN6/>.
- [Yom 87] S. S. Yom, R. S. Meltzer, J. E. Rives, *Inelastic phonon scattering in  $\text{LaF}_3$  by resonant Raman processes*, Phys. Rev. B **36**, Nr. 12, 6664 (1987).
- [Zalk 66] A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *The atomic parameters in the Lanthanum trifluoride structure*, Inorg. Chem. **5**, Nr. 8, 1466 (1966).
- [Zalk 85] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Refinement of the trigonal crystal structure of Lanthanum trifluoride with neutron diffraction data*, Acta Cryst. B **41**, 91 (1985).
- [Zhou 96] L. X. Zhou, J. R. Hardy, H. Z. Cao, *Dynamical simulations of superionicity in alkaline-earth halide*, Sol. State Comm. **98**, Nr. 4, 341 (1996).

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Dieter Strauch** für seine optimale Betreuung bedanken. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Probleme. Nicht nur die Theorie betreffend, sondern auch bei Experimenten erfuhr ich uneingeschränkte Unterstützung und kompetente Hilfe.

Ebenso gilt mein besonderer Dank **Dr. Helmut Schober**, der mich in Grenoble betreute. Durch seine freundliche Art entstand ein außerordentliches und kollegiales Arbeitsklima, das Freude an der Physik aufkommen ließ.

Nicht zuletzt verdanke ich auch beiden die Möglichkeit eines Aufenthaltes am Institut Laue-Langevin in Grenoble, wo ein Großteil dieser Arbeit angefertigt wurde und wo ich die Möglichkeit hatte, an einem internationalen Forschungsinstitut viel Neues zu lernen.

Desweiteren gilt mein Dank:

- Herrn Bruno Dorner, der unseren ersten Experimenten mit professionellem Rat und Tat zur Seite stand
- Marek Koza, ohne den kein TOF-Experiment durchgeführt oder ausgewertet worden wäre, sowie Franz Demmel und Arno Hiess für die Unterstützung am IN3 und IN8
- My thanks go also to Mark Johnson, who gave me the opportunity to use his cluster-nodes, Sasha Ivanov and Garry McIntyre, for their competent and patient assistance during our experiments on IN1 and D19, the sample environment group and all the other people who keep the ILL running
- Dr. Martin Letz und der Firma Schott lithotec, die die  $\text{CaF}_2$ -Kristalle zur Verfügung stellte
- Mohammed Saad, Oliver Lips, Gernot Deinzer, Harald Dobler und Katalin Gaál-Nagy, die helfenden Hände beim Aufnehmen der experimentellen Daten

- Gernot Deinzer, der seine Routinen zur Berechnung der Zustandsdichte zur Verfügung stellte
- Maikel Rheinstädter, für die Photos der Kristalle, für vergnügliche Kaffeepausen und Toc-Abende im Casamaures und seine große Hilfsbereitschaft
- und natürlich nicht zu vergessen Marek, Tilo, Matthias, Markus und viele andere, für Unternehmungen und Ausflüge in die Bergwelt
- meinen Zimmergenossen in Regensburg: Markus Zölfl, Roland Onderka, Andreas Wensauer, Rafael Gutiérrez und Christopher Eltschka, als auch in Grenoble: Anita Widmann, Martin Böhm und Jonathan Pearce, die immer für eine anregende und angenehme Atmosphäre sorgten
- den momentanen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Strauch, Michael Malorny, Pasquale Pavone, Katalin Gaál-Nagy, Harald Dobler, Gernot Deinzer und Michael Sinzinger für das gute und heitere Arbeitsklima und die eine oder andere Ablenkung
- Ingo Keck für das Korrekturlesen dieser Arbeit
- den Betreuern der Rechner, allen voran Fritz, Alex, Koko, Christian Guggenberger, Christian Lechner, Josef und Andreas, für die hervorragende Instandhaltung des Netzwerks und des Clusters.
- dem LRZ München, das auf der Hitachi SR8000 Rechenzeit zur Verfügung stellte
- Angie und der Kaffeerrunde, die mich immer wieder willkommen heißen hat
- sowie allen Mitglieder des „alten“ Lehrstuhl Schröder und des „neuen“ Lehrstuhl Richter und allen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden
- meinen Eltern für ihre Geduld und Unterstützung

Sie alle haben zu einem angenehmen beruflichen und privaten Leben beigetragen.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Universität Regensburg sowie ein Promotionsabschluß-Stipendium (HWP) unterstützt.



